



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Procesy relaksacyjne zachodzące w manganianie bizmutu stanowiącym matrycę dla  $\text{PbTiO}_3$  lub domieszkę w ceramice  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$

**Author:** Anna Zofia Szeremeta

**Citation style:** Szeremeta, Anna Zofia. (2018). Procesy relaksacyjne zachodzące w manganianie bizmutu stanowiącym matrycę dla  $\text{PbTiO}_3$  lub domieszkę w ceramice  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ . Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**Procesy relaksacyjne zachodzące w manganianie bizmutu  
stanowiącym matrycę dla  $\text{PbTiO}_3$  lub domieszkę  
w ceramice  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ .**

---

Rozprawa doktorska

**Anna Zofia Szeremeta**

promotor:

dr hab. Andrzej Molak

Chorzów, październik 2018

Serdeczne podziękowania kieruję w stronę mojego promotora **dr hab. Andrzeja Molaka** z ZBiFM IF UŚ za poświęcony czas, liczne oraz cenne wskazówki merytoryczne, cierpliwość i zrozumienie.

Składam podziękowania **dr Iwonie Lazar** z ZFF IF UŚ, za przekazanie wskazówek umożliwiających analizę efektu piezoelektrycznego.

Składam podziękowania **dr hab. Sebastianowi Pawlusowi** z ZBiFM IF UŚ za przekazanie cennych wskazówek dotyczących spektroskopii impedancyjnej.

Podziękowania składam **mgr Irenie Gruszcze** z ZFF IF UŚ za pomoc podczas wytwarzania ceramiki.

Podziękowania składam **dr Katarzynie Balin** z ZFCS IF UŚ za wykonanie pomiarów metodą TOF SIMS.

Składam również podziękowania kierownikowi Zakładu ZFF IF UŚ **prof. zw. dr hab. Krystianowi Rolederowi** oraz kierownikowi Zakładu ZBiFM IF UŚ **prof. zw. dr hab. Marianowi Paluchowi** za udostępnienie aparatury pomiarowej.

Dziękuję również wszystkim **Pracownikom ZFF IF UŚ** za miłą atmosferę pracy.

Podziękowania kieruję w stronę mojego męża za okazane wsparcie i wyrozumiałość.

## SPIS TREŚCI

---

SPIS TREŚCI .....	- 3 -
I. SYMBOLE.....	- 6 -
II. WPROWADZENIE.....	- 8 -
III. MOTYWACJA WYBORU BADANYCH MATERIAŁÓW .....	- 10 -
IV. CEL BADAŃ .....	- 12 -
V. WSTĘP TEORETYCZNY .....	- 14 -
5.1. Piezoelektryki .....	- 15 -
a) Podstawowe zagadnienia.....	- 15 -
b) Zastosowanie materiałów piezoelektrycznych .....	- 18 -
5.2. Ferroelektryki .....	- 19 -
a) Podstawowe zagadnienia.....	- 19 -
b) Zastosowanie materiałów ferroelektrycznych.....	- 22 -
5.3. Relaksory.....	- 22 -
a) Podstawowe zagadnienia.....	- 22 -
b) Zastosowanie relaksorów .....	- 24 -
5.4. Porównanie ferroelektrycznych i piezoelektrycznych właściwości materiału .....	- 25 -
a) Podstawowe zagadnienia.....	- 25 -
b) Możliwości aplikacyjne materiałów ferroelektrycznych i piezoelektrycznych. ....	- 27 -
5.5. Relaksacja dielektryczna .....	- 27 -
a) Polaryzacja .....	- 27 -
b) Model Deby’ a .....	- 31 -
5.6. Kompozyty .....	- 33 -
a) Podstawowe zagadnienia.....	- 33 -
b) Możliwości zaplikacyjne.....	- 35 -
VI. PRZEDMIOT BADAŃ .....	- 36 -
6.1. Manganian bizmutu .....	- 36 -
6.2. Cyrkonian tytanian ołowiu .....	- 36 -
6.3. Tytanian ołowiu.....	- 38 -
6.4. PZT–BM.....	- 38 -
6.5. B-M-O–PTO.....	- 38 -
6.6. Kompozyt klej epoksydowy/B-M-O .....	- 39 -
VII. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU .....	- 40 -
7.1. B-M-O .....	- 40 -



7.2. PZT .....	- 40 -
7.3. PZT-BM .....	- 41 -
7.4. PTO .....	- 41 -
7.5. B-M-O-PTO .....	- 41 -
7.6. Kompozyty klej epoksydowy/B-M-O oraz klej epoksydowy/(1-x)PZT-xBM .....	- 42 -
VIII. METODYKA BADAŃ .....	- 43 -
8.1. Pomiar impedancji dla $f = 20 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$ i $T = 80 - 600 \text{ K}$ .....	- 43 -
8.2. Pomiar impedancji dla $f = 1 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$ i szerokiego zakresu $T = 290 - 680 \text{ K}$ .....	- 45 -
8.3. Pomiar impedancji dla szerokiego zakresu $f = 0.1 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$ i $T = 133 - 573 \text{ K}$ .....	- 46 -
8.4. Pomiary piezoelektryczne .....	- 47 -
8.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	- 48 -
IX. CHARAKTERYZACJA CERAMIK .....	- 50 -
9.1. B-M-O .....	- 50 -
9.2. PZT .....	- 51 -
9.3. PZT-BM .....	- 52 -
9.4. PTO .....	- 54 -
9.5. B-M-O-PTO .....	- 55 -
9.6. Kompozyt klej epoksydowy/B-M-O .....	- 57 -
X. WYNIKI BADAŃ .....	- 59 -
10.1. WŁAŚCIWOŚCI B-M-O .....	- 59 -
a) Spektroskopia dielektryczna .....	- 59 -
b) Dyskusja .....	- 63 -
c) Podsumowanie .....	- 64 -
10.2. WPŁYW DOMIESZKI BM NA PRZENIKALNOŚĆ DIELEKTRYCZNĄ PZT .....	- 65 -
a) Spektroskopia dielektryczna .....	- 65 -
b) Dyskusja .....	- 76 -
c) Podsumowanie .....	- 77 -
10.3. WPŁYW DOMIESZKI BM NA PROCESY RELAKSACYJNE W CERAMICE PZT .....	- 78 -
a) Spektroskopia dielektryczna .....	- 78 -
b) Spektroskopia masowa TOF-SIMS .....	- 84 -
c) Dyskusja .....	- 87 -
d) Podsumowanie .....	- 88 -
10.4. WPŁYW DOMIESZKI BM NA WŁAŚCIWOŚCI PIEZOELEKTRYCZNE PZT .....	- 89 -
a) Pomiary piezoelektryczne .....	- 89 -
b) Dyskusja .....	- 90 -
c) Podsumowanie .....	- 90 -

10.5. WPLYW DOMIESZKI BM NA PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE PZT .....	- 91 -
a) Spektroskopia impedancyjna – przewodnictwo elektryczne .....	- 91 -
b) Dyskusja.....	- 93 -
c) Podsumowanie .....	- 93 -
10.6. WPLYW DOMIESZKI PTO NA WLAŚCIWOŚCI B-M-O .....	- 94 -
a) Spektroskopia dielektryczna.....	- 94 -
b) Przewodnictwo elektryczne .....	- 97 -
c) Spektroskopia masowa TOF-SIMS .....	- 98 -
d) Dyskusja.....	- 98 -
d) Podsumowanie .....	- 99 -
10.7. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE W KOMPOZYCIE KLEJ EPOKSYDOWY/B-M-O ORAZ KLEJ EPOKSYDOWY/PZT-BM .....	- 100 -
a) Spektroskopia dielektryczna.....	- 100 -
b) Dyskusja.....	- 111 -
c) Podsumowanie .....	- 112 -
XI. WNIOSKI .....	- 113 -
XII. ZAŁĄCZNIKI.....	- 117 -
Aneks 1 Spis konferencji.....	- 117 -
Aneks 2 Spis publikacji.....	- 119 -
Aneks 3 Spis rysunków .....	- 120 -
Aneks 4 Spis wykresów .....	- 123 -
Aneks 5 Spis tabel .....	- 127 -
XVI. BIBLIOGRAFIA .....	- 130 -

## I. SYMBOLE

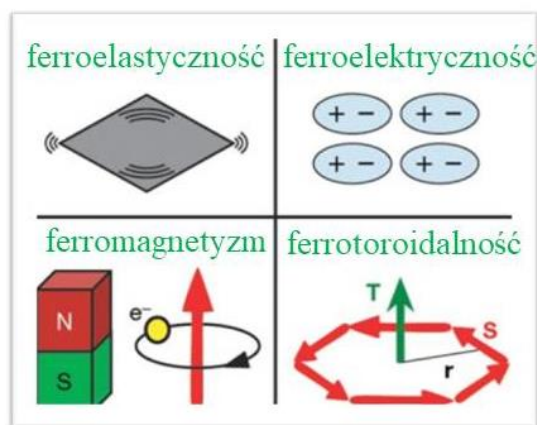
---

**ABO<sub>3</sub>** – materiał o strukturze perowskitu  
**BEI** – obrazowanie elektronów wstecznie rozproszonych  
**BM** – manganianu bizmutu BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
**B-M-O** – manganian bizmutu złożony z dwóch faz w równowadze: Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub> i BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
**C** – pojemność  
**CW** – prawo Curie-Weiss’a  
**D** – indukcja dielektryczna  
**d<sub>ij</sub>** – współczynnik piezoelektryczny  
**E** – natężenie pola elektrycznego  
**E<sub>c</sub>** – pole koercji  
**E<sub>i</sub>** – i-ta składowa natężenia pola elektrycznego  
**ER** – stan ergodyczny  
**f** – częstotliwość  
**F(t)** – periodyczna siła wymuszająca o częstotliwości  $\omega$ ,  
**f<sub>0</sub>** – częstotliwość dla której  $T_{\max} \rightarrow \infty$ ,  
**FE** – ferroelektryczność, ferroelektryk, faza ferroelektryczna  
**FEL** – ferroelastyczność, ferroelastyk  
**FM** – ferromagnetyzm, ferromagnetyk  
**f<sub>max</sub>** – częstotliwość, przy której występuje maksimum wartości modułu elektrycznego  
**FT** – ferrotoroidalność, ferrotoroid  
**G** – przewodność  
**HN** – model Havriliak’a – Negami’ego  
**k** – stała Boltzmanna =  $8.61 \times 10^{-5}$  eV/K  
**k<sub>ij</sub>** – współczynnik sprzężenia elektromechanicznego,  
**m** – masa próbki  
**M'** – rzeczywista część modułu elektrycznego  
**M''** – urojona część modułu elektrycznego  
**M<sup>\*</sup>** – moduł elektryczny, wielkość zespolona  
**NR** – stan nieergodyczny  
**P** – polaryzacja  
**PE** – paraelektryk, faza paraelektryczna  
**P<sub>i</sub>** – i-ta składowa polaryzacji  
**P<sub>R</sub>** – polaryzacja resztkowa  
**P<sub>S</sub>** – polaryzacja spontaniczna  
**PTO** – tytanian ołowiu PbTiO<sub>3</sub>  
**PZT** – cyrkonian tytanian ołowiu Pb(Zr<sub>0.70</sub>Ti<sub>0.30</sub>)O<sub>3</sub>  
**q** – moduł elektrostatyczny,  
**Q<sub>m</sub>** – współczynnik dobroci mechanicznej  
**S** – entropia  
**SEI** – obrazowanie elektronów wtórnych  
**SEM** – skaningowa mikroskopia elektronowa  
**SIMS** – spektroskopia masowa jonów wtórnych  
**s<sub>ij</sub>** – współczynnik sprężystości, sprężystości  
**T** – temperatura  
**T<sub>0</sub>** – temperatura CW  
**tanδ** – współczynnik strat dielektrycznych  
**T<sub>C</sub>** – temperatura Curie

$T_g$  – temperatura zeszklenia  
 $T_{max}$  – temperatura, w której występuje maksimum  $\epsilon'$  dla określonej  $f$   
 USG – ultrasonografia  
 $U_T$  – parametr dopasowania związany z energią,  
 VF – prawo Vogela –Fulchera  
 $x_p$  – deformacja piezoelektryczna  
 XRD – dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego  
 ZFF IF UŚ – Zakład Fizyki Ferroelektryków Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego  
 $Zr/Ti$  – stosunek jonów cyrkonu i tytanu  
 $\delta$  – parametr opisujący stopień rozmycia  
 $\epsilon'$  – rzeczywista część przenikalności dielektrycznej  
 $\epsilon''$  – urojona część przenikalności dielektrycznej odpowiedzialna za straty dielektryczne  
 $\epsilon(\infty)$  – przenikalność w zakresie wysokich częstotliwości  
 $\epsilon(0)$  – przenikalność w zakresie niskich częstotliwości  
 $\epsilon^*$  – przenikalność dielektryczna, wielkość zespolona  
 $\epsilon_{33}$  – anizotropowa przenikalność elektryczna,  
 $\eta$  – deformacja,  
 $\tau_0$  – charakterystyczny czas relaksacji  
 $E_A$  – energia aktywacji  
 $\omega_0$  – częstość rezonansowa  
 $\Gamma$  – czynnik tłumiący  
 $\alpha$  – symetryczny parametr poszerzenia występujący w modelu HN  
 $\beta$  – asymetryczny parametr poszerzenia występujący w modelu HN  
 $\tau$  – czas relaksacji  
 $\omega$  – częstość kołowa  
 $\chi$  – podatność elektryczna  
 $\sigma$  – przewodnictwo elektryczne  
 $\gamma$  – współczynnik piroelektryczny  
 $\sigma_{jk}$  – naprężenie  
 $\epsilon_{jk}$  – odkształcenie  
 $C_T$  – pojemność cieplna przypadająca na jednostkową objętość.  
 $T_{VF}$  – temperatura zamrażania obszarów polarnych  
 $U_{VF}$  – energia aktywacji związana z prawem VF  
 $s_{ijkl}$  – współczynnik sprężystości  
 $\epsilon_A$  – wartość przenikalności elektrycznej dla ustalonej temperatury  $T_A$ ,  
 $\epsilon^*_{mierzone}$  – efektywna przenikalność elektryczna mierzona jako suma kilku wkładów  
 $\epsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni =  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m.  
 $\tau_{HN}$  – czas relaksacji wyznaczony z funkcji HN

## II. WPROWADZENIE

Materiały ferroelektryczne i ferromagnetyczne są powszechnie stosowane w technologii do przechowywania danych, w czujnikach oraz w przetwornikach elektromechanicznych. Jeżeli materiał posiada możliwość sterowania kilkoma parametrami, jak w przypadku materiałów multiferroicznych, stwarza on szersze możliwości aplikacyjne [1, 2]. Termin multiferroik wprowadzono w 1994 roku, odnoszący się do materiału, który wykazuje co najmniej dwie właściwości ferroiczne z pośród czterech form: ferromagnetyzmu (FM), ferroelektryczności (FE), ferroelastyczności (FEL) oraz ferrotoroidalności (FT) [3, 4, 5]. Ich cechą wspólną jest tworzenie struktury domenowej podczas przemiany fazowej. Multiferroiki posiadają większe możliwości aplikacyjne względem ferroików, gdyż ich właściwości zależą od wzajemnego sprzężenia co najmniej dwóch podukładów.



Rysunek 1. Formy ferroicznego uporządkowania. Użyte na wykresie symbole oznaczają:  $e^-$  – elektron, N, S – bieguny namagnesowania, T – wektor toroidalny, r – promień oraz s – spin [3].

Pomimo, że stany FM oraz FE wzajemnie się wykluczają ze względu na konfigurację struktury elektronowej i słabo ze sobą oddziałują to nowsze badania potwierdziły, że nawet słabe oddziaływanie magnetoelektryczne prowadzi do silnych efektów sprzęgania umożliwiając sterowanie stanem magnetycznym za pomocą pola elektrycznego i odwrotnie [6, 7]. Przyłożone pola elektryczne i magnetyczne mogą wzajemnie przełączać uporządkowane domeny, a nawet indukować przejścia fazowe [8, 9] Materiały te są niezbędne w obecnie rozwijającej technologii, a poszukiwanie materiałów multiferroicznych, w których te dwa zjawiska są ściśle powiązane, ma ogromne znaczenie technologiczne.

Materiały ferroelektryczne stanowią grupę związków cechującą się cennymi właściwościami piezoelektrycznymi. Wiele jednostek naukowych rozwija badania ferroelektryków ze względu

na właściwości elektryczne, elektrooptyczne, elektromechaniczne oraz piezoelektryczne. Corocznie wzrasta liczba publikacji dotycząca tych właśnie materiałów jak również możliwości ich chemicznych modyfikacji np. poprzez domieszkowane czy tworzenie roztworów stałych w celu modyfikacji nieporządku strukturalnego i tym samym polepszenia ich właściwości.

W swojej rozprawie doktorskiej wybrałam do badań manganian bizmutu, który uważany był jako multiferroik wykazującym zarówno uporządkowanie FM oraz FE. Jednakże po roku 2012 w kolejnych badaniach wykazano, że jest to materiał niepolarny z uporządkowaniem magnetycznym w niskiej temperaturze [10]. Wskutek tego kolejnymi materiałami do badań były dwa znane nieuporządkowane ferroelektryki: nieuporządkowany cyrkonian tytanian ołowiu oraz tytanian ołowiu. Chciałam uzyskać materiał multiferroiczny z uporządkowaniem ferroelektryk – ferromagnetyk w niskich temperaturach.

Wobec powyższego w pracy przedstawione zostały badania elektryczne ceramiki manganianu bizmutu, manganianu bizmutu stanowiącego matrycę dla  $\text{PbTiO}_3$  lub domieszkę w ceramice  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ .

Badania materiałów były prowadzone w dwóch kierunkach. Jednym były badania właściwości dielektrycznych takich jak: przenikalność dielektryczna, dyspersja dielektryczna, procesy relaksacji dielektrycznej. Drugim kierunkiem było badanie przewodnictwa elektrycznego i określenie mechanizmów przewodnictwa. Ponadto w pracy zostały przedstawione właściwości innowacyjnego materiału kompozytowego, którego wytworzenie miało za zadanie zmniejszyć przewodnictwo elektryczne, które nie jest pożądane w materiałach aplikacyjnych. Kompozyt jest materiałem otrzymanym poprzez połączenie związków o różnych właściwościach, które skutkują polepszeniem właściwości materiału

Praca obejmuje podział na trzy części. Pierwsza część obejmuje wprowadzenie, motywację, przegląd literatury, szczegółowy opis przedmiotu badań, metodologię jak również aparatury (rozdział I–IX). Druga część przedstawia uzyskane wyniki badań wraz z dyskusją oraz krótkim podsumowaniem. W tej części przedstawione zostały również wnioski końcowe wynikające z całej Rozprawy (X–XI). Ostatnia część zawiera spis literatury oraz poszczególnych rysunków, wykresów i tabel umieszczonych w Rozprawie (rozdział XII–XIII). Większość wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej została przedstawiona na konferencjach o zasięgu lokalnym oraz międzynarodowym (Aneks 1), jak również opublikowana w siedmiu czasopismach (Aneks 2).

### III. MOTYWACJA WYBORU BADANYCH MATERIAŁÓW

---

Tworzywa ceramiczne cechują się dużą wytrzymałością oraz możliwością miniaturyzacji elementów pamięciowych i energetycznych. W związku z tym podjęte badania obejmują właśnie badanie materiałów ceramicznych.

Współcześnie poszukuje się materiałów o lepszym sygnale piezoelektrycznym, szczególnie dla zastosowań w medycynie. Materiały ferroelektryczne stanowią grupę związków, która jest badana ze względu na właściwości elektromechaniczne bądź optyczne. Szczególną uwagę cieszą się domieszkowane ferroelektryki o strukturze perowskitu  $\text{ABO}_3$ . Ze względu na sygnalizowany w literaturze podmiotu problem nieporządku struktury podjęłam próbę modyfikacji właściwości ceramiek wykorzystując samoistnie nieuporządkowany manganian bizmutu. Do badań wybrałam także dwa klasyczne ferroelektryczne materiały tj.  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  oraz  $\text{PbTiO}_3$ .

#### 1. Cyrkonian tytanian ołowiu $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$

Motywacją wyboru ceramiki PZT o stosunku cyrkon/tytan (Zr/Ti) równym 70/30 jest stabilność fazy ferroelektrycznej w szerokim zakresie temperatury związanej z wysoką wartością temperatury przemiany fazowej: ferroelektryk (FE) – paraelektryk (PE), która wynosi 621 K. Materiał ten jest również modelowym piezoelektrykiem [11].

#### 2. Cyrkonian ołowiu $\text{PbTiO}_3$

Cyrkonian ołowiu PTO wykazuje stabilność fazy ferroelektrycznej aż do przemiany fazowej zachodzącej w temperaturze Curie  $T_C = 763 \text{ K}$  [12]. Materiał ten wykazuje właściwości piezoelektryczne. Niedogodnością związaną z tym materiałem była trudność w otrzymywaniu ceramiek poprzez standardowe spiekanie; wobec tego zastosowana była hodowla hydrotermalna do wytworzenia proszków PTO. Sukcesem natomiast było przeprowadzenie udanego spiekania tych proszków w formę ceramiczną. Otrzymane pastylki były wystarczającej jakości aby wykonać na nich pomiary.

#### 3. Manganianu bizmutu B-M-O

Manganian bizmutu do roku 2012 uważany był za multiferroik FE–FM. Dotychczasowy stan wiedzy dostarcza jednak informacji, że materiał ten jest elektrycznie niepolarny. Chciałam zatem zbadać właściwości elektryczne tego technologicznie „trudnego” materiału,

który w zależności od sposobu hodowli jest jednofazowym perowskitem albo materiałem strukturalnie dwufazowym B-M-O tworzącym samoistny kompozyt [13].

#### **4. Ceramika PZT-BM**

Mając na celu dodatkowe rozporządkowanie struktury PZT połączyłam go z niepolarną domieszką BM. Chciałam określić mikroskopowy wpływ domieszki BM oraz określić kiedy badana próbka wykaże właściwości dielektryczne typowe dla PZT, a kiedy właściwości te zdominowane zostaną przez manganian bizmutu, który będzie indukować procesy relaksacyjne przewodnictwa elektrycznego. W literaturze, oprócz przeprowadzonych przez nas zespół badawczy badań, nie można było znaleźć informacji na temat właściwości PZT-BM. Literatura dostarczała jedynie informacji na temat domieszkowania  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  jonami manganu [14, 15]. W literaturze wykazano, że domieszkowanie jonami manganu ułatwia tworzenie dipoli elektrycznych i pojawienie się procesu relaksacyjnego [16].

#### **5. Ceramika B-M-O-PTO**

W literaturze wykazano, że PTO z domieszką manganu charakteryzował się dużą wartością współczynnika dobroci  $Q$  oraz niskimi stratami dielektrycznymi  $\epsilon''$  [17, 18]. W związku z tym dodaliśmy PTO do B-M-O w celu określenia procesów relaksacji przewodnictwa elektrycznego związanego z oczekiwanymi zaburzeniami stechiometrii tlenowo-olowiowej [19].

#### **6. Kompozyt B-M-O z klejem epoksydowym oraz PZT-BM z klejem epoksydowym**

Zamieszczone w pracy badania kompozytów B-M-O oraz PZT-BM z klejem epoksydowym stanowią *novum*. Motywacją wytworzenia kompozytu była możliwość ograniczenia dużej wartości przewodnictwa elektrycznego próbek PZT-BM. Znaczne przewodnictwo powodowałoby trudności w polaryzowaniu próbek mając na celu uformowanie ich do badań piezoelektrycznych. Chcę zaznaczyć, że badania piezoelektryczne kompozytu PZT-BM z klejem epoksydowym nie wchodzą w zakres niniejszej rozprawy.



## IV. CEL BADAŃ

---

Założenia rozprawy doktorskiej obejmują podział na trzy nurty badawcze.

Pierwszy nurt związany z badaniami ceramiek manganianu bizmutu BM albo B-M-O, tytanianu ołowiu PTO oraz cyrkonianu tytanianu ołowiu PZT, który obejmuje przeprowadzenie badań dielektrycznych oraz piezoelektrycznych tych ceramiek, a następnie skorelowanie ich z wynikami określającymi ich skład chemiczny.

Drugi nurt związany jest z referencyjnym niepolarnym ferromagnetycznym kompozytem samoistnym B-M-O, który wprowadzony został do ferroelektrycznej nieuporządkowanej struktury PZT w celu uformowania materiału multiferroicznego. Ponadto nurt ten obejmuje domieszkowanie referencyjnego materiału B-M-O ferroelektryczną ceramiką PTO.

Z kolei trzecia część badań skupia się na wykonaniu materiału kompozytowego zawierającego proszki ceramiczne B-M-O albo PZT-BM w matrycy żywicy epoksydowej i określenie jego właściwości dielektrycznych.

### **Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było:**

1. Wytworzenie ceramiki B-M-O, która stanowiła referencyjny materiał niepolarny. Następnie ceramika ta:
  - stanowiła matrycę, do której wprowadzono ferroelektryczny proszek PTO w ilości 4, 12 i 24 % at.
  - BM o koncentracji wynoszącej: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 5.5, 11, 15 i 22 at.%, połączona została z ceramiką PZT cechującą się właściwościami ferroelektrycznymi.
2. Przeprowadzenie badań elektrycznych właściwości ceramiek PZT-BM, które miały za zadanie określić rolę nieporządku wywołanego przez domieszkę BM oraz jego wpływu na przejście między fazami ferroelektrycznymi. Określone zostały proporcje materiałów PZT i BM związane z występowaniem dwóch stanów: (1) ferroelektrycznego z taką zawartością BM, która polepsza piezoelektryczne właściwości materiału; (2) stanu zdominowanego przez manganian bizmutu, w którym zanikła dalekozasięgowa faza ferroelektryczna, a występowały jedynie obszary polarne, prowadzące do wystąpienia stanu relaksora.
3. Zbadanie wpływu zawartości manganianu bizmutu na właściwości piezoelektryczne ceramiki PZT a następnie określenie zakresu występowania sygnału piezoelektrycznego w zależności od koncentracji BM w próbkach.

4. Identyfikacja procesów relaksacyjnych i zaproponowanie mikroskopowych mechanizmów, które są za nie odpowiedzialne w ceramikach PZT–BM.
5. Przeprowadzenie badań elektrycznych właściwości ceramik B-M-O–PTO i zaobserwowanie jak ferroelektryczna domieszka PTO wpływa na wartość energii aktywacji oraz czy indukuje nowy proces relaksacyjny w materiale.
6. Wytworzenie kompozytów złożonych z proszków ceramicznych B-M-O oraz PZT–BM umieszczonych w matrycy żywicy epoksydowej oraz sprawdzenie w jakim stopniu zmniejszone zostało efektywne przewodnictwo elektryczne badanych materiałów.

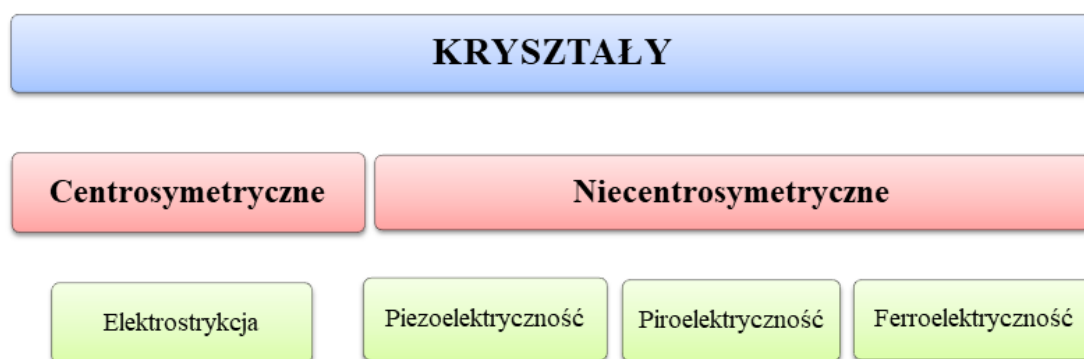
## V. WSTĘP TEORETYCZNY

Rozróżniane są trzydzieści dwie krystalograficzne klasy symetrii.

Jedenaście z nich stanowią kryształy centrosymetryczne, które posiadają środek symetrii i charakteryzują się występowaniem efektu elektrostrykcji [20, 21]. Elektrostrykcja polega na odkształceniu kryształu, pod wpływem indukowanych momentów elektrycznych powstałych przez działania pola elektrycznego. Powyższy efekt jest opisuje zależność:

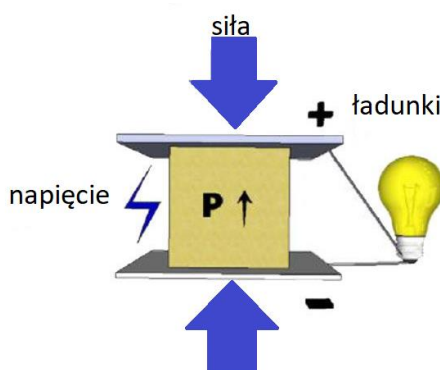
$$\eta = qE^2 \quad (1)$$

gdzie:  $\eta$  - deformacja,  $q$  - moduł elektrostatyczny,  $E$  - natężenie pola elektrycznego.



Rysunek 2. Podział kryształów ze względu na obecność środka symetrii lub jego braku wraz z występującymi właściwościami.

Drugą podgrupę klas krystalograficznych cechującą się brakiem środka symetrii stanowi dwadzieścia jeden klas charakteryzujących się występowaniem efektu piezoelektrycznego polegającym na pojawieniu się polaryzacji w skutek działania naprężenia mechanicznego.



Rysunek 3. Schemat efektu piezoelektrycznego.

Efekt piezoelektryczny opisany jest zależnością:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}. \quad (2)$$

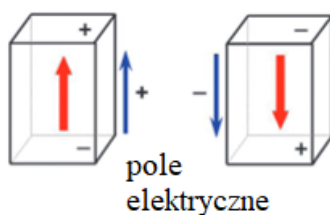
gdzie:  $P_i$  – i-ta składowa polaryzacji  $P$ ,  $\sigma_{jk}$  – naprężenie,  $d_{ijk}$  – moduł piezoelektryczny. Związek pomiędzy polem elektrycznym a naprężeniem jest odwracalny. Zjawisko piezoelektryczne występuje we wszystkich kryształach bez środka symetrii z wyjątkiem jednej grupy o symetrii 432 [20, 22, 23, 24].

W dwudziestu klasach piezoelektrycznych dziesięć klas kryształów charakteryzuje się dodatkowo występowaniem efektu piroelektrycznego polegającego na zmianie polaryzacji spontanicznej  $P_s$  pod wpływem zmiany temperatury  $T$  [20, 25]. Zjawisko piroelektryczne opisane jest zależnością:

$$\Delta P_s = \gamma \Delta T \quad (3)$$

gdzie:  $\gamma$  – współczynnik piroelektryczny. Odwrotny efekt piroelektryczny nazwany efektem elektrokalorycznym polega na zmianie temperatury podczas umieszczenia piroelektryka w polu elektrycznym [24, 25].

Warunkiem koniecznym lecz niewystarczającym aby zakwalifikować kryształ do grupy ferroelektryków są jego własności piroelektryczne. Kiedy ferroelektryk zostaje umieszczony w polu elektrycznym, może zostać spolaryzowany dodatnio lub ujemnie. Polaryzacja jest określana jako moment dipolowy na jednostkę objętości. Cechą ferroelektryka jest odwracalność polaryzacji spontanicznej po przyłożeniu pola elektrycznego [24, 26].



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie ferroelektryka w polu elektrycznym [26].

## 5.1. Piezoelektryki

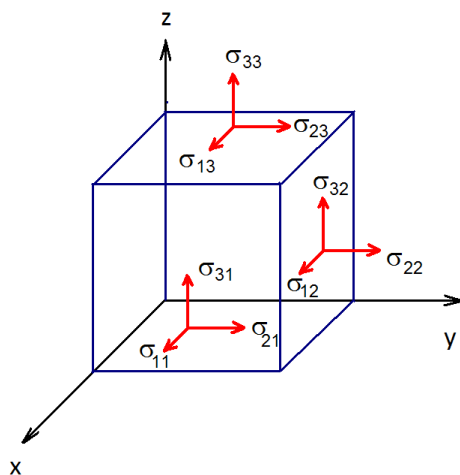
### a) Podstawowe zagadnienia

Kryształy piezoelektryczne należą do ciał anizotropowych, których właściwości zależą od kierunku. W każdym kryształe właściwości te są takie same w kierunku, który określa jego oś symetrii. Kryształy piezoelektryczne (np.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ) są opisane przez relację liniową, która określa związki pomiędzy właściwościami mechanicznymi

i elektrycznymi. Dla prostego zjawiska piezoelektrycznego związki te zdefiniowane są jako  $P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$ , opisujące indukowanie ładunków elektrycznych na powierzchni kryształu i jego polaryzowaniu się pod wpływem naprężania [24, 27]. Tensor naprężenia  $\sigma_{jk}$  zdefiniowany jest następująco:

$$[\sigma_{jk}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Rozkład składowych naprężenia w kryształach przedstawiony jest na rysunku (rys. 5). Pierwszy wskaźnik informuje o kierunku osi wzdłuż której skierowane jest naprężenie, podczas gdy drugi wskaźnik o kierunku osi do której jest prostopadła ściana kryształu poddana działaniu naprężenia. Wartości składowych tensora naprężenia zależą od wielkości i kierunku sił zewnętrznych działających na poszczególne powierzchnie.



Rysunek 5. Naprężenia mechaniczne w kryształach, składowe tensora  $\sigma_{jk}$  [27].

Odwrotny efekt piezoelektryczny polega na zmianie kształtu kryształu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego i zdefiniowany jest następująco [27, 28]:

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk}E_i \quad (5)$$

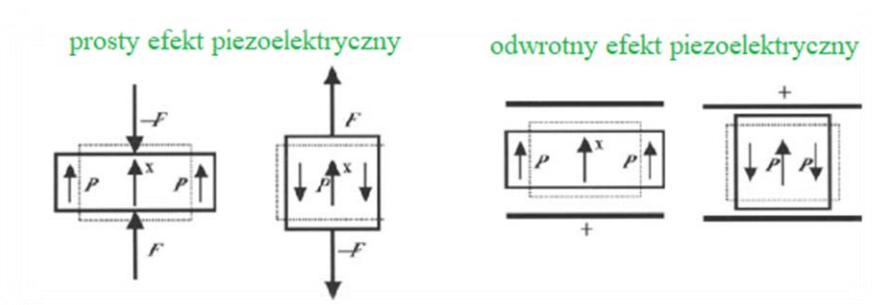
gdzie:  $\varepsilon_{jk}$  – odkształcenie,  $E_i$  – i-ta składowa natężenia pola elektrycznego. Odkształcenie jest tensorem zdefiniowanym następująco:

$$\varepsilon_{jk} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Składowe znajdujące się na diagonalu nazywane są odkształceniem podłużnym. Odkształcenia poprzeczne przyjmują postać [27]:

$$\varepsilon_{32} = \varepsilon_{23}; \quad \varepsilon_{31} = \varepsilon_{13}; \quad \varepsilon_{21} = \varepsilon_{12}. \quad (7)$$

Schematyczne przedstawienie obu efektów piezoelektrycznych przedstawione jest na schematycznym rysunku 6:



Rysunek 6. Porównanie geometrycznych efektów prostego i odwrotnego efektu piezoelektrycznego [28].

Zestawienie zależności elektrycznych, mechanicznych jak i termicznych kryształu przedstawione jest na rysunku 7. Na schemacie zaznaczone zostały czynniki inicjujące oraz efekty ich działania na kryształ i związki między nimi:

- naprężenie  $\sigma_{jk}$ , którego wynikiem jest odkształcenie  $\varepsilon_{jk}$ :

$$d\varepsilon_{jk} = s_{ijkl} d\sigma_{jk} \quad (8)$$

gdzie:  $s_{ijkl}$  - współczynnik sprężystości.

- temperatura  $T$ , której zmiana skutkuje zmianą entropii  $S$ , zgodnie z równaniem:

$$dS = \frac{C_T}{T} dT \quad (9)$$

gdzie:  $C_T$  - pojemność cieplna przypadająca na objętość.

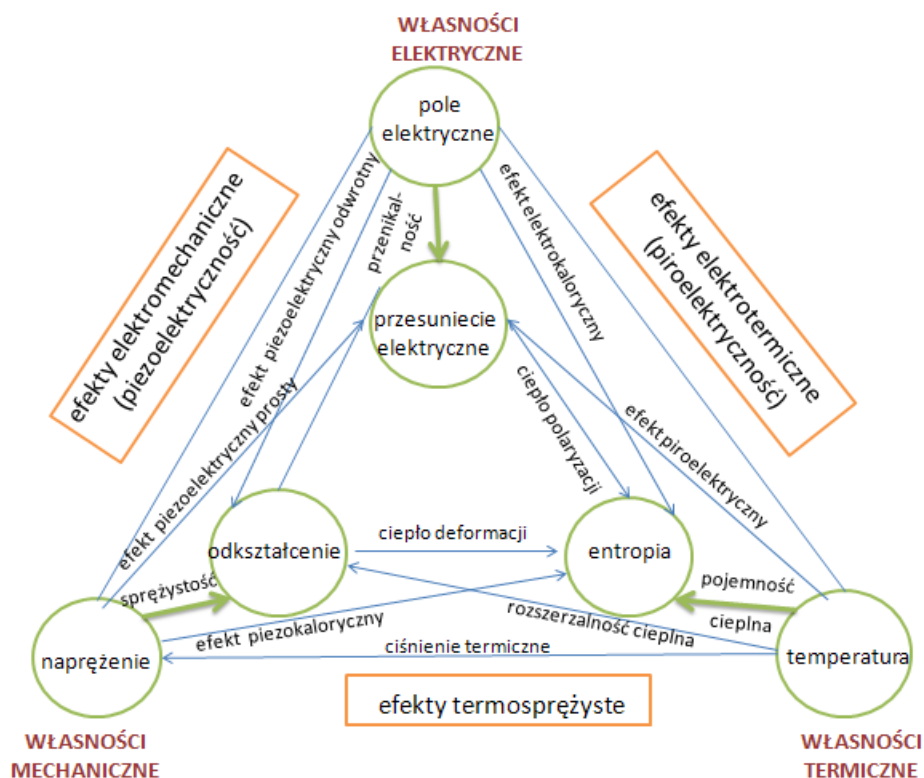
- pole elektryczne  $E$ , którego wynikiem jest przesunięcie elektryczne  $D$ :

$$dD_i = \varepsilon_{ij} dE_j \quad (10)$$

gdzie:  $\varepsilon_{ij}$  - tensor przenikalności dielektrycznej.

Na schemacie zaznaczone są również wielkości łączące wielkości skalarne z tensorami drugiego rzędu:

- rozszerzalność cieplna – zmiana odkształcenia wywołana zmianą temperatury,
- zjawisko piezokaloryczne – zmiana entropii wywołana przez naprężenia,
- ciepło deformacji – zmiana entropii pod wpływem odkształcenia,
- ciśnienie termiczne – zmiana temperatury bez zmiany kształtu kryształu.



Rysunek 7. Związki pomiędzy własnościami w kryształach [27].

#### b) Zastosowanie materiałów piezoelektrycznych

Piezoelektryki są wykorzystywane do budowy wielu precyzyjnych elementów stosowanych w elektrotechnice. Używane są m.in. do pozycjonowania igły w mikroskopie tunelowym STM (ang. Scanning Tunneling Microscope). Gerd Binnig i Heinrich Rohrer zastosowali w tym celu pręt piezoelektryczny utrzymujący stałą odległość pomiędzy ostrzem a podłożem próbki [29]. Ponadto elementy takie odgrywają istotną rolę w urządzeniach optycznych np. w laserach, kamerach, które wymagają precyzyjnych kontrolowanych przesunięć rzędu mikrometrów [30]. Piezoelektryki używane są w serwowymotorach – urządzeniach napędzających wymagających dużej precyzji. Są one także stosowane jako mikrofony, czujniki do pozycjonowania anten stacji kosmicznych, w konstrukcjach wyposażenia „inteligentnych” domów oraz do budowy instalacji alarmowych [31, 32].

Piezoelektryki wykorzystywane są również do konstrukcji nadajników i odbiorników fal akustycznych lub ultradźwiękowych. Powszechną techniką diagnostyczną stosowaną do obrazowania tkanek miękkich organizmu oraz stanu kości jest ultrasonografia (USG). Jest to metoda nieinwazyjna, która znajduje zastosowanie we wszystkich specjalnościach klinicznych, nie tylko w celu obrazowania struktur wewnętrznych np. jamy brzusznej ale

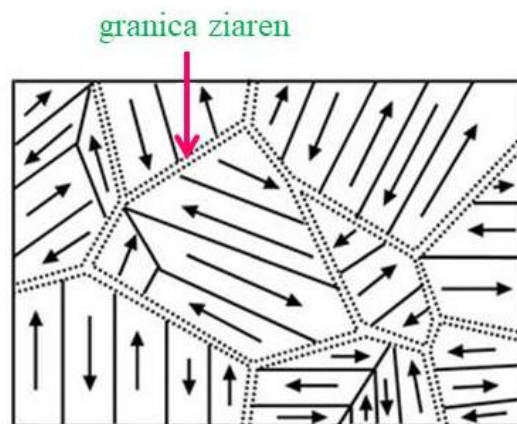
także w leczeniu [33]. Warto zauważyć, że oprócz USG, metodą obrazowania bez użycia promieniowania jonizującego, które nie naraża człowieka na szkodliwe promieniowanie, co potencjalnie wiąże się z zagrożeniem życia pacjenta, szczególnie przy zbyt częstym wykonywaniu badań jest rezonans magnetyczny. Niestety pacjent podczas takiego badania znajduje się w działaniu bardzo silnego pola magnetycznego, co jest niebezpiecznym czynnikiem, jeżeli pacjent posiada implanty albo rozrusznik serca. Ponadto ważne jest wtedy, aby podczas badania zarówno pacjent jak i obsługa wyposażona byli w słuchawki ze względu na hałas sięgający nawet 130 dB [34, 35]. Mając zatem na względzie korzyści jakie daje nam USG, należy pamiętać, że jakość uzyskanego obrazu podczas badania jest nadal niezadawalająca. Warto więc wytwarzać materiały pod kątem polepszenia rozdzielczości uzyskiwanych obrazów ultrasonograficznych stosując w głowicach USG odpowiedni materiał piezoelektryczny. Przetwornik ultradźwiękowy wykonany jest z ceramiki piezoelektrycznej pokrytej metalowymi elektrodami [36]. Stosowanie przetworników piezoelektrycznych, których zadaniem jest zamiana energii elektrycznej w mechaniczną lub odwrotnie wykonanych z cyrkonianu-tytanianu ołowiowego  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  jest powszechne ze względu na jego elektryczne właściwości. Wprowadzenie domieszki do materiału może wносить wiele korzyści poznawczych i stwarzać możliwości aplikacyjne szczególnie do budowy przetworników piezoelektrycznych. W związku z powyższym nadal należy wytwarzać i poznawać nowe ceramiczne materiały piezoelektryczne [37].

## **5.2. Ferroelektryki**

### **a) Podstawowe zagadnienia**

Materiały ferroelektryczne stanowią grupę związków, o budowie krystalicznej, która jest intensywnie badana ze względu na ich możliwości aplikacyjne m.in. w komponentach pamięci. Ferroelektryki (np.  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ) wykazują polaryzację elektryczną bez przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Pod wpływem oddziaływania między jonami w ferroelektrycznym kryształce tworzą się obszary o wielkości  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  nazywane domenami, w których moment dipolowy jest ułożony w tym samym kierunku. Uporządkowanie takie nazwane jest polaryzacją spontaniczną. W materiałach ceramicznych pomiędzy domenami występują granice międzyziarnowe [24, 38, 39, 40].



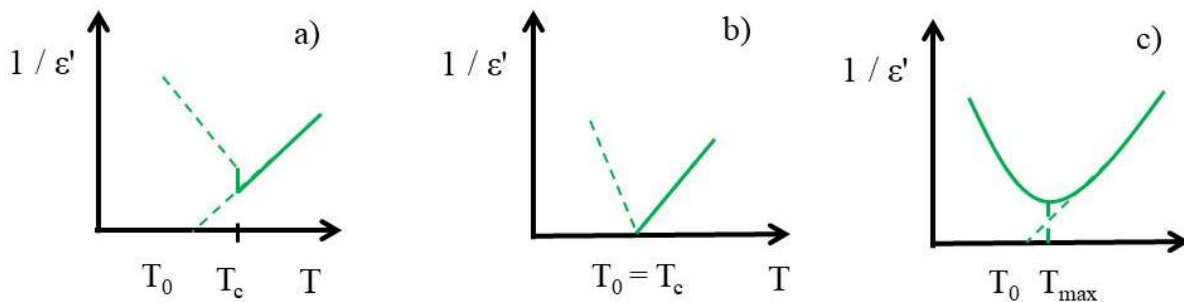


Rysunek 8. Struktura domenowa dla ceramiki ferroelektrycznej z zaznaczeniem granicy międzyziarnowej [38].

Ferroelektryk traci swoje właściwości elektryczne powyżej temperatury przemiany, nazywanej punktem Curie  $T_C$ , w którym następuje przejście do stanu niespolaryzowanego paraelektrycznego, charakterystycznego dla wysokiej temperatury. Dla temperatur powyżej przemiany fazowej występuje zależność przenikalności elektrycznej od temperatury  $T$  w postaci prawa Curie – Weiss’a (CW) [41]:

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - T_0} \quad (11)$$

gdzie:  $\varepsilon'$  – rzeczywista część przenikalności elektrycznej,  $C$  – stała Curie-Weissa,  $T_0$  – temperatura CW. W przemianach fazowych I rodzaju  $T_0 < T_C$ . Temperaturę  $T_0$  wyznacza się jako przecięcie ekstrapolowanej linii prostej wykresu  $\varepsilon^{-1}(T)$  z osią temperatur (rys. 9a). Podczas zbliżania się do  $T_C$  polaryzacja spontaniczna, zanika do zera w sposób skokowy. Z kolei dla przemian fazowych II rodzaju obie temperatury są sobie równe  $T_0 = T_C$ , a polaryzacja spontaniczna zmniejsza się w sposób ciągły w okolicy  $T_C$  (rys. 9b). Powyżej  $T_C$  kryształ posiada właściwości paraelektryczne. Dla rozmytych ferroelektrycznych przemian fazowych trudno jest określić temperaturę Curie dlatego definiuje się temperaturę  $T_{max}$ , odpowiadającą rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej (rys. 9c). W skończonym zakresie temperatur w pobliżu występowania maksimum przenikalności, stopniowo zanika faza uporządkowania i struktura domenowa. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powodować może częściowe uporządkowanie i spolaryzowanie materiału w skutek czego można uzyskać podtrzymanie stabilności fazy ferroelektrycznej [21, 42, 43, 44].



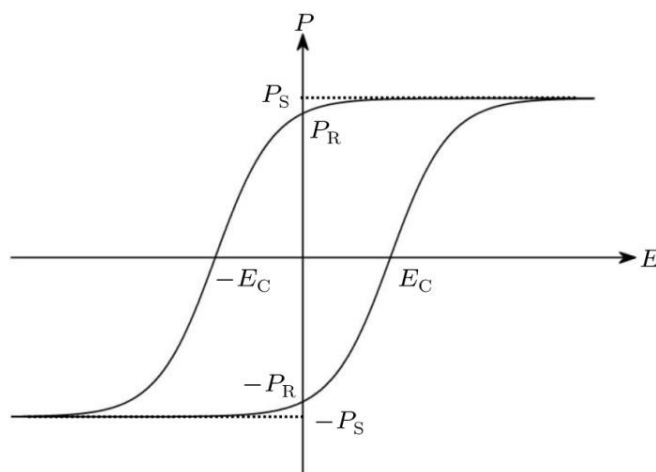
Rysunek 9. Zależność odwrotności przenikalności od temperatury  $\epsilon^{-1}(T)$  dla przejść fazowych: I rodzaju (a), II rodzaju (b), rozmytych (c) [44].

W badaniach eksperymentalnych do weryfikacji, czy zdefektowany materiał jest klastycznym ferroelektrykiem stosuje się uogólnione prawo CW:

$$\epsilon^{-1}(T) = \epsilon_{\max}^{-1} + (T - T_{\max})^{\eta} \quad (12)$$

gdzie:  $\epsilon_{\max}$  – maksymalna wartość przenikalności elektrycznej,  $T_{\max}$  – temperatura, w której występuje maksimum przenikalności elektrycznej,  $\eta$  – parametr opisujący stopień rozmycia., Dla idealnych ferroelektryków  $\eta = 1$ , a dla idealnych relaksorów  $\eta = 2$ .

Ferroelektryki są dielektrykami nieliniowymi, tzn. że polaryzacja zależy w nieliniowy sposób od zewnętrznego pola elektrycznego, którą to zależność przedstawia pętla histerezy P-E, przedstawiona na rysunku 10.



Rysunek 10. Pętla histerezy ferroelektrycznej [45].

Wzrost natężenia przykładanego pola elektrycznego skutkuje wzrostem polaryzacji, aż do osiągnięcia stanu nasycenia, w którym wszystkie domeny ułożone są w tym samym kierunku względem przyłożonego pola elektrycznego. Jeżeli natężenie pola elektrycznego zmaleje do zera to polaryzacja nie osiągnie zera. Część, która pozostanie, nazywana jest polaryzacją

resztkową  $P_R$  a do jej całkowitej niwelacji potrzebne jest przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego o przeciwnym zwrocie nazywanego polem koercji  $E_C$ , które powoduje depolaryzację materiału w sensie skompensowania domen fazy FE. Kolejny wzrost natężenia pola elektrycznego w przeciwnym kierunku indukuje nowy stan nasycenia. Zamknięcie cyklu następuje podczas kolejnego obniżenia pola do zera [45].

### b) Zastosowanie materiałów ferroelektrycznych

Ferroelektryki o wysokiej wartości przenikalności elektrycznej stosuje się w układach radio-technicznych, które mogą pracować w obwodach prądu stałego i zmiennego jako kondensatory [46]. Możliwość formowania cienkich warstw z ceramicznych ferroelektryków umożliwiła skonstruowanie wielowarstwowych kondensatorów o wysokich pojemnościach [47]. Wykorzystanie dwóch stanów ferroelektryk – paraelektryk stosują renomowane firmy: Samsung, Toshiba czy Fujitsu do budowy nieulotnych pamięci typu FRAM (ang. Ferroelectric Random Access Memory) [46, 48]. Zaletą FRAM jest prostsza konstrukcja oraz zużycie mniejszej energii w porównaniu do innych typów pamięci [49]. Zastosowania tego typu pamięci jest wykorzystywane w bankowości czy telefonii komórkowej. Ponadto optoelektronika oraz elektrooptyka wykorzystują nieliniowe właściwości ferroelektryków do zastosowań np. w modulatorach światła czy przesłonach o krótkim czasie reakcji [50]. Oprócz tego ferroelektryki znalazły zastosowania w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych LCD (ang. liquid-crystal display) [51]. Przedstawione przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości zastosowań ferroelektryków.

## **5.3. Relaksory**

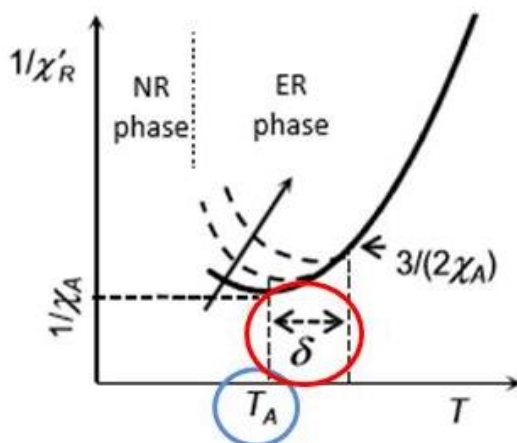
### a) Podstawowe zagadnienia

Grupą o właściwościach konkurencyjnych do omówionej powyżej klasycznej grupy ferroelektryków są relaksory (np.  $Pb(MgNb)O_3$ ,  $(PbLa)(ZrTi)O_3$ ). Relaksory kanoniczne, ferroelektryczne to materiały, w których łamana jest symetria dalekiego zasięgu. Ich statyczne zachowanie opisuje empiryczne prawo z kwadratowym wykładnikiem w postaci [52]:

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{\varepsilon(T)} = \frac{1}{\varepsilon_A} + \frac{(T-T_A)^2}{2\varepsilon_A\delta^2} \quad (13)$$

Schematyczny przebieg odwrotności podatności w zależności od temperatury  $1/\chi(T)$  (rys. 11) obrazuje użyte w powyższej zależności wielkości, które oznaczają:  $\chi$  – podatność elektryczna,

$\varepsilon$  – przenikalność elektryczna,  $\varepsilon_A$  – wartość przenikalności elektrycznej dla ustalonego  $T_A$ ,  $T_A = T_{\max}$  temperatura maksimum przenikalności,  $\delta$  – parametr opisujący stopień rozmycia. Dla bardzo dużych wielkości przenikalności elektrycznych, którymi charakteryzują się relaksory, wielkości  $\varepsilon$  i  $\chi$  są porównywalne.



Rysunek 11. Schematyczny przebieg  $1/\chi(T)$  dla kanonicznego relaksora ferroelektrycznego [52\*].

Drugim empirycznym prawem stosowanym do opisu dynamicznych cech relaksorów jest prawo Vogel'a - Fulcher'a (VF) zdefiniowane następująco:

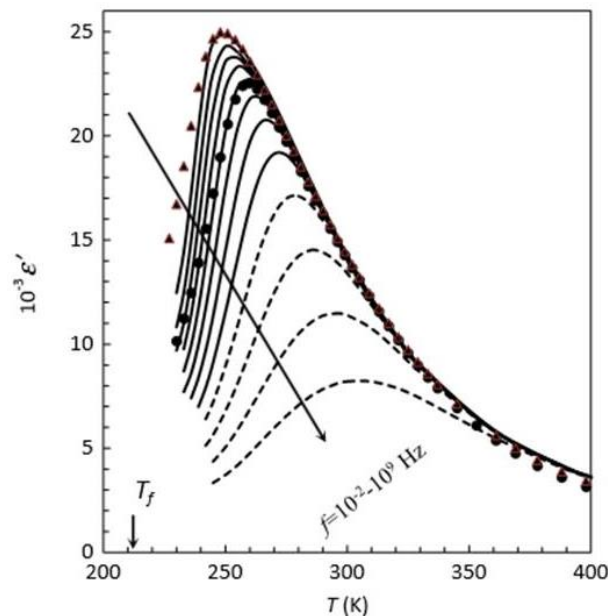
$$\omega = \omega_m \exp \left( - \frac{E_m}{T_m(\omega) - T_{VF}} \right) \quad (14)$$

gdzie:  $\omega$  – częstość pomiarowa,  $\omega_m$  – częstość dla, której  $T_m \rightarrow \infty$ ,  $E_m$  – energia aktywacji,  $T_m$  – temperatura, w której występuje maksimum przenikalności elektrycznej dla określonej  $\omega$ ,  $T_{VF}$  – temperatura zamrażania obszarów polarnych.

Relaksory cechują się występowaniem obszarów niepolarnych. Wraz ze spadkiem temperatury, po przekroczeniu tzw. temperatury Burnsa, obszary te przekształcają się w obszary polarne, które są rozłożone chaotycznie względem siebie. Stan taki nazywany jest ergodycznym ER. Dalsze obniżanie temperatury prowadzi do zaniku dynamiki obszarów polarnych. Po osiągnięciu tzw. temperatury zamrażania przechodzą one stan nieergodyczny NR. Relaksory są identyfikowane na podstawie kilku charakterystycznych cech, które obrazuje rysunek 12 dla znanego relaksora kanonicznego niobianu magnezowo-ołowiowego  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) [52]:

\* Przedstawione na wykresie skróty oznaczają: NR phase – nieergodyczny stan relaksorowy, ER phase – ergodyczny stan relaksorowy.

- wąska pętla histerezy polaryzacji spontanicznej w zależności od pola elektrycznego. Materiały takie charakteryzują się niskimi stratami energii w cyklu przepolaryzowania,
- rozmyte maksimum  $\epsilon'$ ,
- wysoka wartość  $\epsilon'$  (wyższa, niż ma to miejsce w typowych ferroelektrykach),
- przesuwanie się maksimum pików  $\epsilon'$  oraz  $\tan\delta$  w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego.



Rysunek 12. Zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  dla relaksora kanonicznego PMN [52].

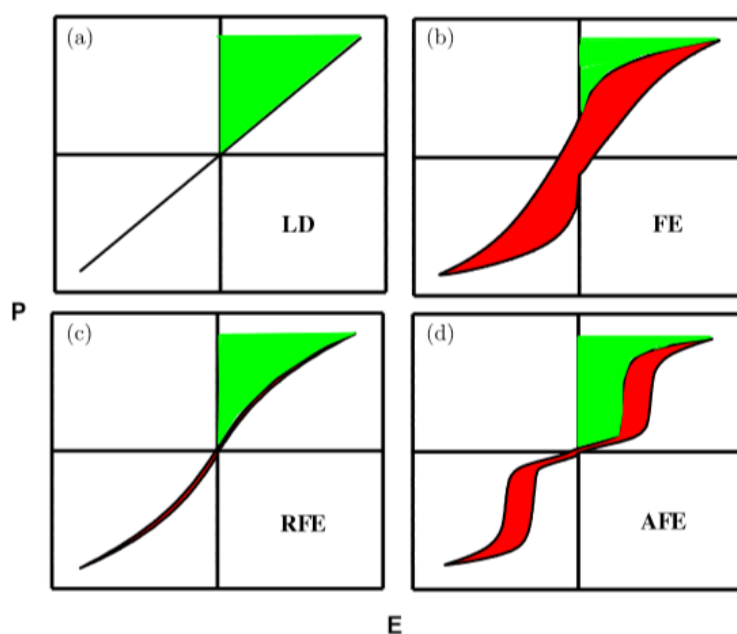
#### b) Zastosowanie relaksorów

Relaksory stanowią klasę doskonałych materiałów piezoelektrycznych, w których dominują obszary polarne. Materiały te cechują się bardzo dużymi wartościami rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej. Materiały te są więc pożądane dla przetworników elektromechanicznych jak również kondensatorów. Relaksory znalazły zastosowanie w siłownikach, w modulatorach optycznych, mikropozycjonerach oraz jako elementy pamięci do przechowywania informacji. Ze względu na te efektowne właściwości, np. niską stratność podczas przepolaryzowania relaksory są jedną z najbardziej badanych grup materiałów [53].

## 5.4. Porównanie ferroelektrycznych i piezoelektrycznych właściwości materiału

### a) Podstawowe zagadnienia

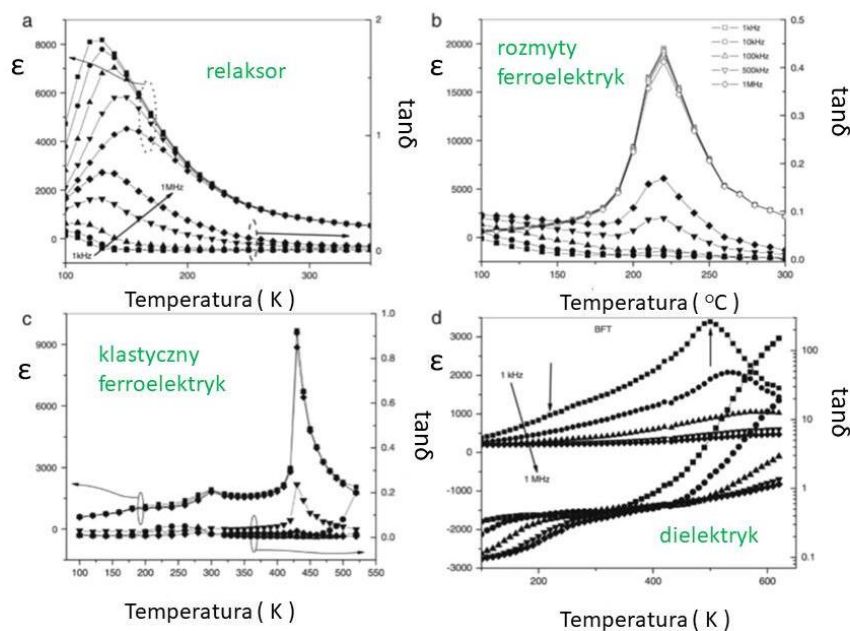
Wraz z szybkim rozwojem energoelektroniki, materiały dielektryczne o wysokich możliwościach magazynowania energii, niskich stratach i stabilności temperaturowej są pożądane do zastosowania np. w kondensatorach. Ze względu na fizyczne właściwości najbardziej obiecującymi kandydatami są materiały o wysokiej polaryzacji nasycenia oraz małej polaryzacji resztkowej. Rysunek 13 przedstawia porównanie pętli histerezy dla dielektryka liniowego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rys. 13a), ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$  (rys. 13b), relaksora  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (rys. 13c) oraz antyferroelektryka  $\text{PbZrO}_3$  (rys. 13d). Zielonym kolorem zaznaczony jest odzysk magazynowanej energii, podczas gdy czerwonym - straty energetyczne. Dielektryk liniowy pomimo, że charakteryzuje się niewielkimi stratami energii, nie nadaje się do magazynowania dużych ilości energii ze względu na niestabilny stan niespolaryzowany. W relaksorach wystarczy dostarczyć niewielką energię do ich przepolaryzowania, co skutkuje niewielkimi stratami energii. Ferroelektryki charakteryzują się dużymi stratami energii. Trudno je przepolaryzować podobnie jak antyferroelektryki [54].



Rysunek 13. Zależność polaryzacji w zależności od przyłożonego pola elektrycznego dla dielektryka liniowego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$  (b), relaksora  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (c) oraz antyferroelektryka  $\text{PbZrO}_3$  (d) [54].

Wyniki badań otrzymane przez Riviera et al. przedstawiają porównanie rzeczywistej przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury  $\epsilon(T)$  oraz współczynnika strat

dielektrycznych w zależności od temperatury  $\tan\delta(T)$  dla czterech rodzajów materiałów: relaksora ferroelektrycznego  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})\text{O}_3$  (rys. 14a), „rozmytego” ferroelektryka  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.20})\text{O}_3$  (rys. 14b), klasycznego ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$  (rys. 14c) oraz stratnego dielektryka  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.50}\text{Ta}_{0.50})\text{O}_3$  (rys. 14d) [55]. Zależności  $\epsilon(T)$  oraz  $\tan\delta(T)$  - otrzymane dla relaksora - pokazały typowe jego cechy tj. dyspersję w zakresie 30 K, przesuwanie się maksimum  $\epsilon(T)$  oraz  $\tan\delta(T)$  w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości oraz wysokie wartości  $\epsilon(T)$  (rys. 14a). Na rysunku 14b widoczna jest rozmyta przemiana fazowa  $\sim 490$  K bez wyraźnego maksimum. Ponadto zależność  $\tan\delta(T)$  pokazuje dużą dyspersję w okolicy przemiany fazowej. Dla porównania typowe, klasyczne ferroelektryczne przemiany fazowe  $\text{BaTiO}_3$  są przedstawiona na rysunku 15c. Przejście fazowe z fazy romboedrycznej do rombowej ( $\sim 180$  K) z rombowej do tetragonalnej ( $\sim 290$  K) oraz z tetragonalnej do regularnej ( $\sim 400$  K) charakteryzują się niską dyspersją. Dla  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.50}\text{Ta}_{0.50})\text{O}_3$  pomimo, że obserwowane są maksima pików w okolicy 150–250 K i 425–550 K, które przesuwają się w stronę wyższych temperatur oraz wartości  $\epsilon(T)$  świadczą o zachowaniu pseuro-relaksorowym. Ponadto dodatkowa analiza wykazała, że te dwie anomalie związane są z procesem relaksacji związanej z ładunkiem przestrzennym generowanym przez jony żelaza.

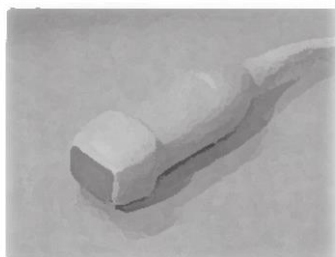


Rysunek 14. Zależność rzeczywistej przenikalności dielektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych w zależności od temperatury  $\epsilon(T)$ ,  $\tan\delta(T)$  dla relaksora ferroelektrycznego  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})\text{O}_3$  (a), „rozmytego” ferroelektryka  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.20})\text{O}_3$  (b), klasycznego ferroelektryka  $\text{BaTiO}_3$  (c) oraz dielektryka  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.50}\text{Ta}_{0.50})\text{O}_3$  (d) [55].



### b) Możliwości aplikacyjne materiałów ferroelektrycznych i piezoelektrycznych.

W literaturze można znaleźć przykłady relaksorów o strukturze perowskitu, np.  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), o współczynniku piezoelektrycznym  $d_{33} \approx 2000$  pC/N, które znalazły zastosowanie do budowy przetworników piezoelektrycznych. Kompleksowe badania wykazały, że wymieniony powyżej związek charakteryzował lepszą rozdzielczością oraz cichszym trybem pracy w porównaniu do czystego  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  [48].



Rysunek 15. Głowica USG zbudowana z PMN-PT, pokazana na konferencji IEEE FFC (2003) [48].

## **5.5. Relaksacja dielektryczna**

### a) Polaryzacja

Polaryzacja, czyli moment dipolowy przypadający na jednostkę objętości zdefiniowana jest następująco [56]:

$$P = \sum_i N_i \alpha_i E_{\text{lok}}(i) \quad (15)$$

gdzie:  $N_i$  – liczba atomów o polaryzowalności  $\alpha_i$  przypadająca na jednostkę objętości,  $E_{\text{lok}}(i)$  – pole lokalne w miejscu znajdowania się atomów typu  $i$ . Polaryzację można również przedstawić, jako zależność od natężenia pola  $E$ :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E. \quad (16)$$

Zależność pola lokalnego z zewnętrznym polem elektrycznym opisuje poniższe równanie:

$$E_{\text{lok}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \quad (17)$$

Po połączeniu równań (15–17) oraz odpowiednich przekształceniach otrzymano związek Clausiusa – Mossottiego [43]:

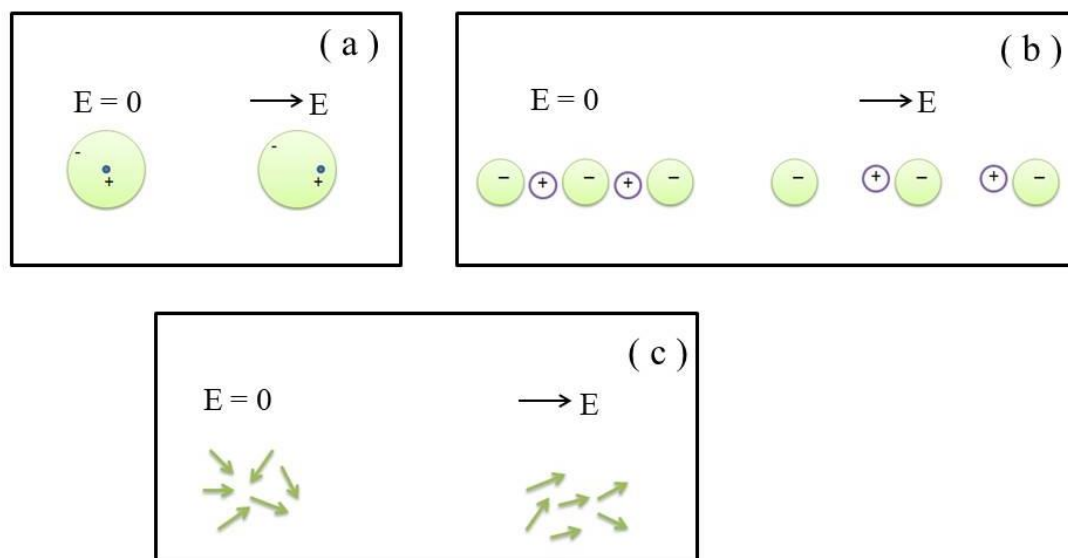
$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i. \quad (18)$$

Rozróżnia się następujące rodzaje polaryzacji [56]:

- elektronową – przemieszczenie się elektronów względem jądra atomowego (rys. 16a),
- jonową – przemieszczenie i deformacji jonu względem pozostałych jonów (rys. 16b),

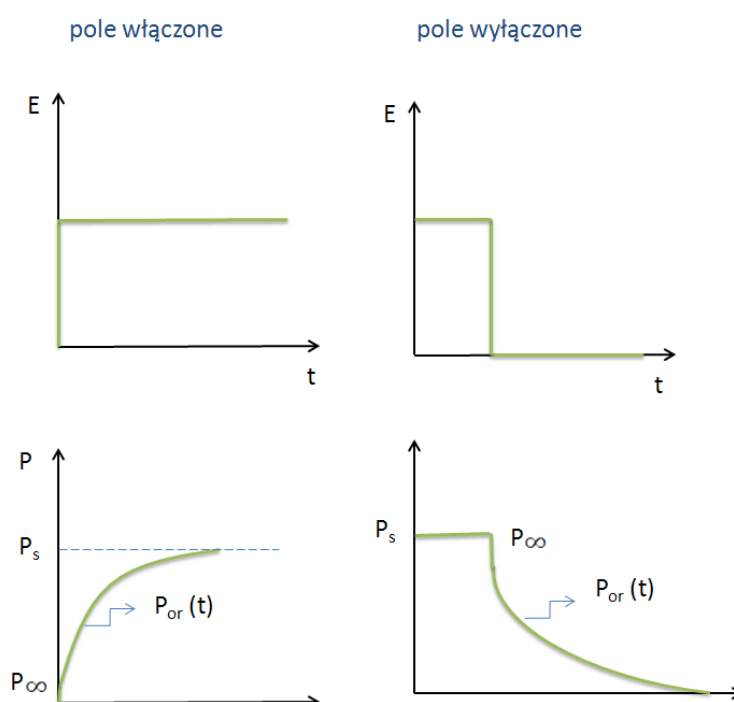


- dipolową (orientacyjną) występującą w cząstkach posiadających trwały moment dipolowy, który można przeorientować pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (rys. 16c).



Rysunek 16. Rodzaje polaryzacji: elektronowa (a), jonowa (b) oraz orientacyjna (c).

Jeżeli dielektryk – materiał słabo przewodzący prąd elektryczny zostanie umieszczony w stałym polu to wyindukowana zostanie polaryzacja elektronowa oraz dipolowa [35].



Rysunek 17. Zmiany polaryzacji po włączeniu i wyłączeniu pola elektrycznego [35].

Polaryzacja elektronowa  $P_\infty$  zostaje wyindukowana natychmiast, ze względu na szybką deformację powłok elektronowych. Z kolei polaryzacja orientacyjna  $P_{or}$  narasta powoli

ponieważ obroty cząsteczek spowalniane m.in. siłami tarcia, trwają znacznie dłużej. Z kolei wyłączenie pola przyczynia się do malenia polaryzacji  $P_{or}$  (rys. 17).

Zanik lub narastanie polaryzacji orientacyjnej pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego wiąże się z relaksacją dielektryczną przewodnictwa elektrycznego, a jego zmiany opisuje funkcja zależna od czasu [35, 57]:

$$\tilde{f}(t) = \tilde{f}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (19)$$

gdzie:  $\tilde{f}_0$  – wielkość stała. Wyznaczony na podstawie funkcji relaksacji charakterystyczny czas relaksacji dielektrycznej  $\tau_0$  jest parametrem opisującym właściwości dielektryków.

Literatura przedmiotu pozwala rozróżnić odpowiedni model dielektrycznej odpowiedzi układu ze względu na specyficzną zależność temperaturową czasów relaksacji i – odpowiednio – kształt linii wykresu  $\tau(T)^{-1}$  (rys. 18) [58]:

- prawo Arrhenius’a, w którym czas relaksacji  $\tau$ , który opisuje powrót układu do stanu równowagi wiąże się z energią aktywacji  $E_a$ :

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT). \quad (21)$$

W modelu tym przewodnictwo jest aktywowane termicznie a przeskoki elektronów następują między najbliższymi atomami w sieci. Najbardziej prawdopodobny czas relaksacji  $\tau$  wyznaczany jest ze współrzędnych pików w spektrum  $\tan\delta(T,f)$  albo  $M''(T,f)$  i jest wynosi  $\tau = 1/2\pi f$ .

- model VRH (ang. Variable Range Hopping of small polaron model)

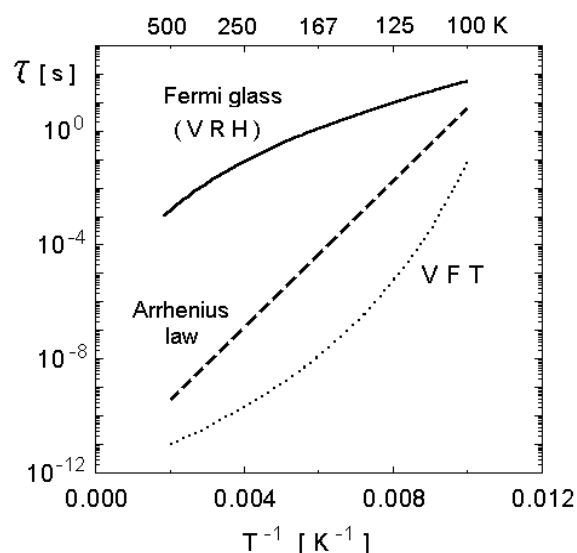
$$\tau = \tau_0 \exp[(T_0/T)^p], \quad p = 1/4 \quad (20)$$

gdzie:  $T_0$  – wielkość, która jest miarą nieuporządkowania struktury. Model ten opisuje ciała stałe nieuporządkowane o właściwościach typu szkła Fermiego. Nośnikami ładunku są małe polarony – czyli elektrony sprzężone z fononami, drganiami sieci krystalicznej. Małe polarony wiążą się z deformacją sieci w skali stałej sieciowej.

- prawo Vogel’a – Fulcher’a (VF) lub Vogel’a – Fulcher’a – Tamman’a (VFT) opisane zależnością:

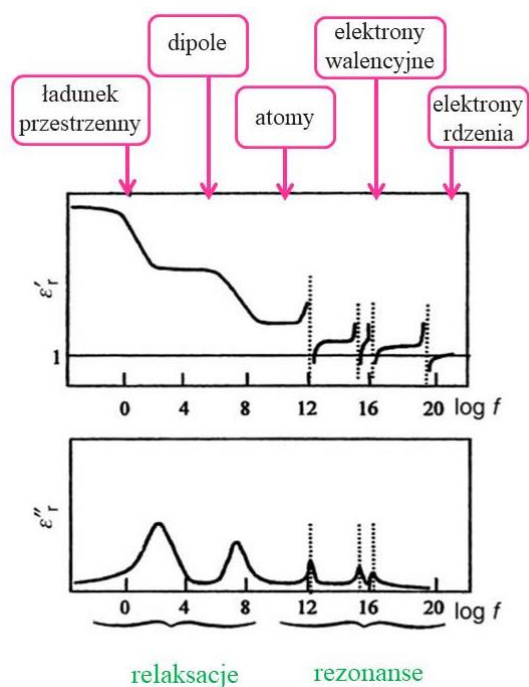
$$f = f_0 \exp\left[\frac{-U_{VF}}{(T_{max}(f) - T_{VF})}\right] \quad (22)$$

gdzie:  $f$  – częstotliwość pomiarowa,  $f_0$  - częstotliwość dla, której  $T_{max} \rightarrow \infty$ ,  $U_{VF}$  – energia aktywacji,  $T_{max}$  – temperatura, w której występuje maksimum przenikalności elektrycznej dla określonej  $f$ ,  $T_{VF}$  – temperatura zamrażania obszarów polarnych. Model ten może być stosowany zarówno do dielektryków, gdzie wyznacza temperaturę zamrażania obszarów polarnych lub kompozytów, w których potwierdza właściwości szkliste.



Rysunek 18. Schematyczne przedstawienie różnych zależności czasu relaksacji od odwrotności temperatury  $\tau(T^{-1})$  dla prawo Arrhenius'a, VRH oraz VFT [58].

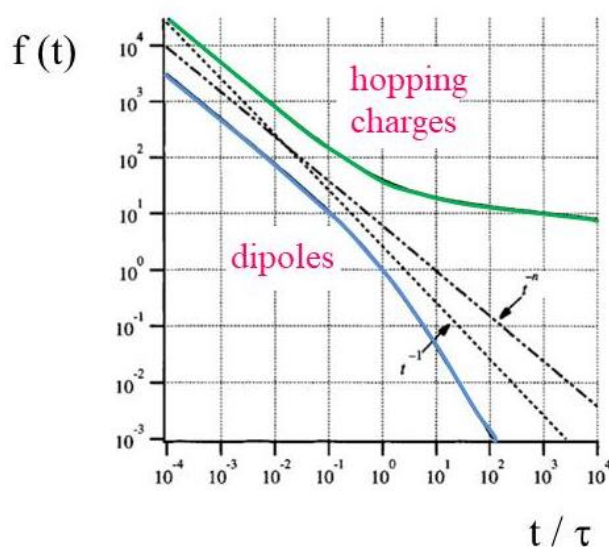
Rozróżnia się kilka rodzajów mechanizmów relaksacji występujących w niższych częstotliwościach i kilka rezonansowych w wyższych częstotliwościach [59]. Kiedy częstotliwość wzrasta, liczba mechanizmów zaangażowanych w dynamiczną polaryzację maleje.



Rysunek 19. Schematyczne przedstawienie różnych typów relaksacji i rezonansów w zależności od częstotliwości  $f$  [59].

Każdy mechanizm polaryzacji charakteryzuje się krytyczną wartością częstotliwości odpowiadającą maksymalnemu przesunięciu fazowemu pomiędzy polaryzacją  $P$  i przyłożonym polem elektrycznym  $E$ . Polaryzację orientacyjną obserwuje się od niskich częstotliwości do mikrofal. Z kolei polaryzacja jonowa i elektronowa występują w zakresach mikrofalowych i podczerwieni. Polaryzacja elektronowa umożliwia dyspersję typu rezonansowego. Przy bardzo wysokich częstotliwościach tylko elektrony rdzenia są związane z polaryzacją.

Również w tym przypadku, po kształcie zależności  $f(t)$ , można określić typ odpowiedzi dielektrycznej: typu „dipol” albo „przeskok ładunku” [60].



Rysunek 20. Schematyczna odpowiedź  $f(t)$  dwóch rodzajów materiałów dielektrycznych - jeden zdominowany przez dipole, a drugi przez przeskakujące nośniki ładunku [60]<sup>†</sup>.

#### b) Model Deby'a

Do opisu procesu relaksacyjnego, czyli dyspersji przewodnictwa służy model Debye'a opisujący orientowanie się cząsteczek pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_0} \quad (23)$$

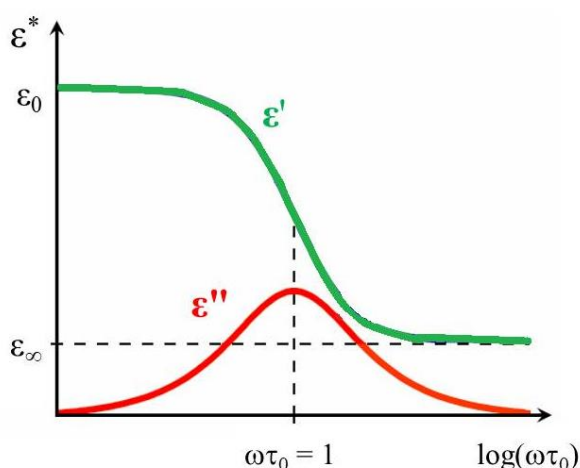
gdzie: częstość  $\omega = 2\pi f$ ,  $\varepsilon^*$  – zespolona przenikalność dielektryczna,  $\varepsilon(\infty)$  – przenikalność w zakresie wysokich częstotliwości,  $\varepsilon(0)$  – przenikalność w zakresie niskich częstotliwości.

<sup>†</sup> Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: dipoles – dipole, hopping charges –przeskakujące nośniki ładunku

Klasyczny model relaksacji Debye'a zakłada układ charakteryzujący się trwałym momentem dipolowym, nieoddziałujące na siebie dipole oraz występowanie jednego czasu relaksacji  $\tau_0$ . Równanie Debye'a można rozłożyć na dwie składowe, co jest przedstawione na rysunku 21 [35]:

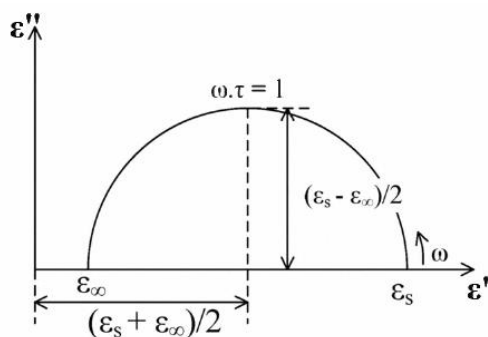
- składową rzeczywistą: 
$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (\omega\tau_0)^2}, \quad (24)$$

- składową urojoną: 
$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2}. \quad (25)$$



Rysunek 21. Separacja zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon^*$  na część rzeczywistą  $\varepsilon'$  oraz urojoną  $\varepsilon''$  [35].

Na wykresie zaznaczona jest częstość przy której straty dielektryczne  $\varepsilon''$  osiągają wartość maksymalną równą 1. W celu sprawdzenia czy możliwy jest opis relaksacji dipolowej jednym czasem relaksacji wykreśla się diagram Cole-Cole przedstawiający zależność  $\varepsilon''(\varepsilon')$  na rysunku 22 [61, 62]:



Rysunek 22. Diagram Cole-Cole [61].

Dielektryk można opisać za pomocą modelu Debye'a z pojedynczym czasem relaksacji jeżeli otrzymane wyniki układają się na jednym półokręgu w postaci [35]:

$$\left[\varepsilon' - \frac{1}{2}(\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)\right]^2 + (\varepsilon'')^2 = \left[\frac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\right]^2 \quad (26)$$

Model ten sprawdza się w przypadkach opisu idealnych dielektryków. Jego ograniczeniem jest opis zachowania się dipoli tylko z pojedynczym czasem relaksacji. W rzeczywistych materiałach dielektrycznych występuje jednak wiele defektów i model ten nie jest adekwatny dla materiału niejednorodnego. Ponadto zawodzi on w przypadku oddziaływaniu dipola z otoczeniem – z siecią krystaliczną. W związku z tym stosuje się równania typu Debye'a z pewnymi empirycznymi parametrami  $\alpha$ ,  $\beta$  o wartościach z zakresu od 0 do 1, których wykresy nie tworzą idealnych półokręgów [35]:

- równanie Cole – Cole z symetrycznym rozkładem czasów relaksacji:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (27)$$

- równanie Davidson – Cole'a z asymetrycznym rozkładem czasów relaksacji

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (28)$$

- równanie Havriliaka – Negami (HN) z asymetrycznym rozkładem czasów relaksacji

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (29)$$

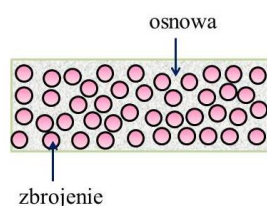
Równania Cole – Cole oraz Davidson – Cole'a są przypadkami szczególnymi równania HN, które opisuje rzeczywiste, zdefektowane dielektryki, a nie przypadki idealne.

## 5.6. Kompozyty

### a) Podstawowe zagadnienia

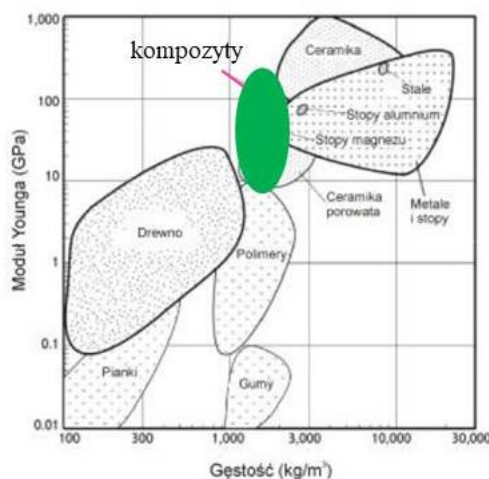
Kompozyt jest złożony z co najmniej dwóch komponentów, których połączenie skutkuje polepszeniem właściwości materiału względem obu wyjściowych składników. Kompozyty zbudowane są z dwóch faz [63]:

- fazy ciągłej – matrycy,
- fazy rozproszonej – zbrojenia.



Rysunek 23. Schematyczne przedstawienie budowy kompozytu.

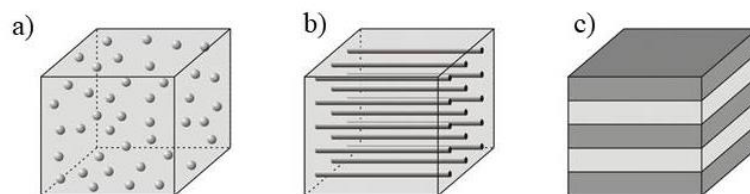
Cechą wyróżniającą kompozyty względem innych materiałów jest np. duża wytrzymałość mechaniczna, zwiększona odporność na ściskanie oraz skuteczne tłumienie drgań. Jednakże materiały te nie zawsze są odporne na wysoką temperaturę [64]. Kompozyty cechują się również zadawalającymi wartościami modułu Younga oraz gęstością wyższą od innych, również plastycznych materiałów jakimi są polimery [65].



Rysunek 24. Porównanie modułu Younga i gęstości dla różnych materiałów [65].

W zależności od zbrojenia kompozyty można podzielić na [64, 66]:

- ziarniste, w których w przenoszeniu obciążeń zewnętrznych uczestniczy zarówno matryca jak i zbrojenie w postaci cząsteczek, które ograniczają odkształcenia matrycy w obszarze położonym w pobliskich obszarach. Aby wzmocnienie było efektywne, cząstki powinny być rozłożone równomiernie i powinno ich być między 20% a 90% objętości kompozytu (rys. 25a).
- włókniste, w których podstawowym elementem nośnym są włókna, natomiast matryca służy jako spoiwo, które zapewnia równomierne rozłożenie obciążenia pomiędzy włóknami a także zabezpiecza je przed czynnikami zewnętrznymi. Matryca w niewielkim stopniu uczestniczy w przenoszeniu obciążeń zewnętrznych (rys. 25b).
- warstwowe – laminaty, które utworzone są z dwuwymiarowych warstw ułożonych jedna na drugiej i połączonych trwale ze sobą tą samą matrycą. Włókna w poszczególnych warstwach mogą przebiegać w tym samym kierunku lub mieć różną orientację pomiędzy poszczególnymi warstwami (rys. 25c).



Rysunek 25. Schematyczne przedstawianie rodzajów kompozytów [64].

Miękka i plastyczna osnowa kompozytu, która pełni rolę spoiwa ma za zadanie m.in. zabezpieczyć zbrojenie przed uszkodzeniem oraz nadać odpowiedni kształt. Obecnie stosowanymi matrycami w kompozytach są żywice termoutwardzalne i termoplastyczne, których podstawowe parametry przedstawiono w tabeli. Najczęściej jednak stosuje się żywicę epoksydową, która cechuje się najwyższymi modułami Younga spośród innych rodzajów żywic [64].

Tabela 1. Porównanie właściwości różnych rodzajów żywic w temperaturze pokojowej [66].

ŻYWICA		PARAMETR		
Rodzaj	Typ	Ciężar właściwy [kN/m <sup>3</sup> ]	Moduł Younga [GPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]
epoksydowa	termoutwardzalna	10.8 - 13.7	2.1 - 5.5	40 - 85
fenolowa	termoutwardzalna	11.8 - 13.7	2.7 - 4.1	35 - 60
poliestrowa	termoutwardzalna	10.8 - 13.7	1.3 - 4.1	40 - 85
nylonowa	termoplastyczna	10.8	1.3 - 3.5	55 - 90
poliwęglanowa	termoplastyczna	11.8	2.1 - 3.5	55 - 70
polietylenowa	termoplastyczna	8.8 - 9.8	0.7 - 1.4	20 - 35

#### b) Możliwości aplikacyjne

Kompozyty cieszą się dużą popularnością w sprzętach sportowych np. w łodziach, nartach, rakietach tenisowych czy rowerach jak również w konstrukcjach lotniczych. Jednym z przykładów wykorzystania kompozytów warstwowych jest eksperymentalny samolot Voyager, który pokonał trasę o długości 40 tys. km. Coraz częściej stosuje się kompozyty przy produkcji nadwozi samochodowych [64, 65]. Ponadto kompozyty z udziałem relaksorów znalazły zastosowanie w wytwarzaniu opatentowanej pasty dielektrycznej, której istotą jest połączenie komponentu organicznego (w ilości 40%) i nieorganicznego (60%). Część nieorganiczną stanowiły relaksory zawierające ołów:  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , i  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  oraz ferroelektryk  $\text{BaTiO}_3$ . Z kolei nośnikiem organicznym był roztwór etylocelulozy w terpeneolu. Otrzymane pasty dielektryczne cechowały się stabilnością temperaturową, brak dodatku szkliska oraz wysoką wartością  $\epsilon' \approx 1000$  [67].



## VI. PRZEDMIOT BADAŃ

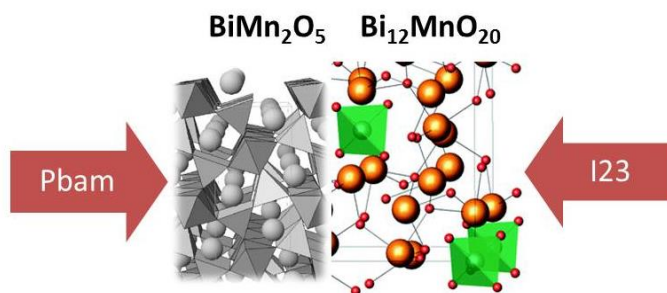
### 6.1. Manganian bizmutu

Manganian bizmutu o strukturze perowskitu  $\text{BiMnO}_3$  do roku 2012 uważany był za multiferroik. Kolejne badania wykazały jednak, że materiał ten jest elektrycznie niepolarny ale wykazuje uporządkowanie magnetyczne. Przemiana ferromagnetyczna występuje w temperaturze  $\sim 104$  K. Ceramika manganinu bizmutu spiekana pod ciśnieniem hydrostatycznym rzędu kilku GPa wykazuje symetrię perowskitu [68, 69].

Ceramika manganianu bizmutu (B-M-O) wykonania metodą standardowego spiekania wysokotemperaturowego przy ciśnieniu atmosferycznym wykonana w Zakładzie Fizyki Ferroelektryków Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (ZFF IF UŚ) nie wykazuje symetrii perowskitu. Prowadzone badania rentgenowskie pokazały występowanie w niej dwóch faz [70]:

- fazy regularnej  $I23$ , o składzie  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  i stałej sieciowej:  $a = 10.218(1)$  Å. Faza ta ma strukturę sillenitu i składa się z czworościanów  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ .
- fazy rombowej  $Pbam$ , o składzie  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  i stałych sieciowych:  $a = 7.552(4)$  Å,  $b = 8.528(6)$  Å,  $c = 5.756(4)$  Å. Faza ta składa się z ośmiościanów  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  i piramid  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$ .

Dwufazowy manganian bizmutu o tej strukturze nie wykazuje właściwości piezoelektrycznych ani ferroelektrycznych. Faza FM występuje poniżej 40 K [71].

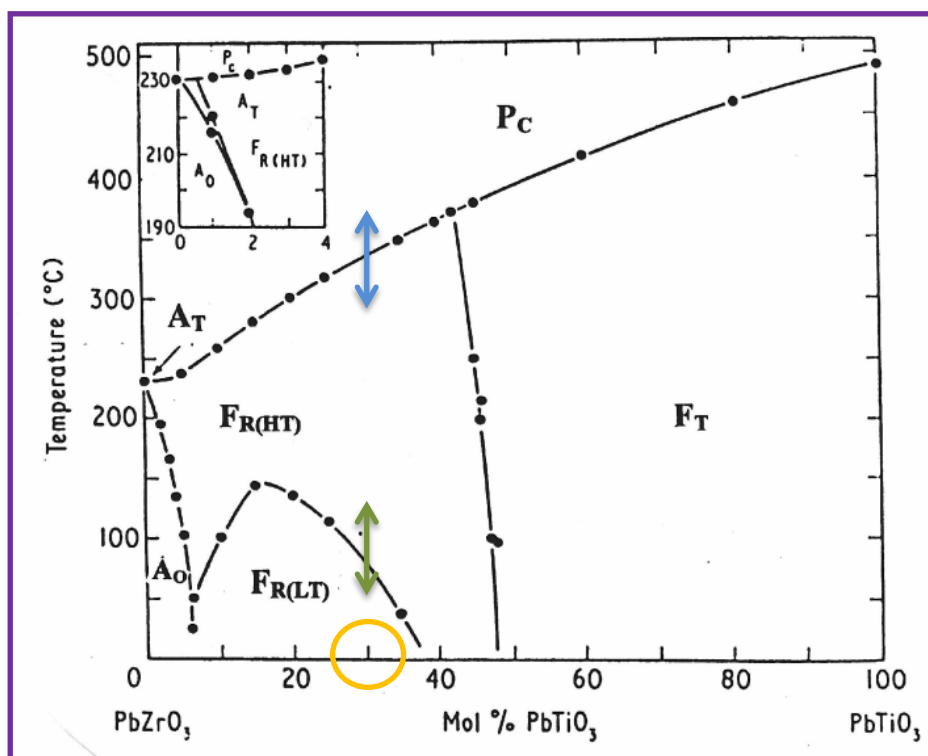


Rysunek 26. Struktura manganianu bizmutu otrzymanego w ZFF IF UŚ [71, 72].

### 6.2. Cyrkonian tytanian ołowiu

Cyrkonian tytanian ołowiu jest związkiem o strukturze perowskitu. Jest on modelowym ferroelektrykiem cechującym się właściwościami piezoelektrycznymi. Właściwości piezoelektryczne tego materiału, występują pomimo nieporządku strukturalnego, silnie związane są ze stosunkiem atomów cyrkon/tytan (Zr/Ti) w podsieci B. Badania

rentgenowskie przeprowadzone na ceramice o składzie  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$  w temperaturze  $T = 290 \text{ K}$  wykazały występowanie fazy romboedrycznej  $R3c$  o stałych sieciowych  $a = 4.075(2) [\text{\AA}]$ ,  $\alpha = 89.721(2)$  [11, 73]. Najsilniejszymi własnościami piezoelektrycznymi cechuje się jednak ceramika o składzie zbliżonym do granicy morfotropowej, w której stosunek  $\text{Zr}/\text{Ti}$  wynosi 53/47. Jest to granica pomiędzy fazą tetragonalną  $F_T$  a romboedryczną  $F_R$  [74].



Rysunek 27. Diagram fazowy  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . Użyte na wykresie symbole odnoszą się do następujących faz:  $P_c$  – regularna, paraelektryczna;  $F_T$  – tetragonalna, ferroelektryczna;  $F_{R(HT)}$  – (I) romboedryczna ferroelektryczna dla wysokich temperatur;  $F_{R(LT)}$  – (II) romboedryczna ferroelektryczna dla niskich temperatur,  $A_0$  – rombowa, antyferroelektryczna,  $A_T$  – tetragonalna antyferroelektryczna [11, 74].

Do badań został wybrany materiał PZT o składzie 70/30 (zaznaczony żółtym okręgiem na diagrafie fazowym). W materiale tym zachodzą dwie przemiany fazowe (rys. 27). Pierwsze przejście fazowe I rodzaju (zaznaczone na wykresie zieloną strzałką), zachodzi w temperaturze  $\sim 352 \text{ K}$  i związane jest z przejściem pomiędzy romboedryczną ferroelektryczną fazą występującą w zakresie niższych temperatur  $FE_{LT}$  a romboedryczną ferroelektryczną fazą w zakresie wyższych temperatur  $FE_{HT}$ . Drugie z kolei przejście w temperaturze  $621 \text{ K}$ ,

zaznaczone na wykresie niebieską strzałką, dotyczy przejścia między fazą  $F_{R(HT)}$  a regularną fazą paraelektryczną  $P_C$ .

### **6.3. Tytanian ołowiu**

Tytanian ołowiu jest materiałem piezoelektrycznym wykazującym również właściwości ferroelektryczne. Przemiana fazowa tego związku z tetragonalnej ferroelektrycznej fazy o symetrii  $P4mm$  i o stałych sieciowych  $a = b = 3.922(2)$  [Å],  $c = 4.1471(3)$  zachodzi w  $T_C = 763$  K do regularnej paraelektrycznej  $Pm3m$  [75, 76]. Materiał ten cechuje się również dużą dystorsją sieci krystalicznej ( $c/a = 1.064$ ) [77, 78].

### **6.4. PZT–BM**

Badania dyfrakcji rentgenowskiej XRD wykonane w temperaturze 290 K dla ceramiki (1-x) PZT–xBM, gdzie  $x = 0.055$  wykazały występowanie dwóch faz [73]:

- romboedrycznej  $R3c$  o stałych sieciowych:  $a = 4.104(5)$  Å,  $\alpha = 89.882(4)$ .
- rombowej  $Pbam$  o stałych sieciowych:  $a = 4.106(1)$  Å,  $b = 4.099(6)$  Å,  $c = 4.058(5)$  Å.

Można zauważyć zatem, że pierwsza faza związana jest z referencyjnym, czystym materiałem PZT. Z kolei druga faza pochodzi od fazy rombowej  $Pbam$  związku manganianu bizmutu, o formule  $BiMn_2O_5$ . Faza silenitowa B-M-O nie została wykryta w tym materiale. W związku z powyższym wynikiem, zapis PZT-BM oznacza:  $Pb(Zr_{0.70}Ti_{0.30})O_3-BiMn_2O_5$ . Ponadto wyniki badań dla ceramiki PZT-BM spełniały prawo Vegard’a. Parametry sieci krystalicznej ceramiki zmieniały się monotonicznie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki [73]. Efekt ten wskazuje na tworzenie się dwóch roztworów stałych w badanym materiale.

Przeprowadzono również badania wysokotemperaturowe  $T \approx 290-500$  K dla ceramiki 0.98PZT–0.02BM, które potwierdziły ferroelektryczną przemianę fazową pomiędzy fazami z symetrią romboedryczną [79]. Sekwencja faz była taka sama jak w przypadku czystego PZT 70/30 [80]. W przypadku innych kompozycji PZT–BM zmiana kształtu linii nie została wykryta przez pomiar XRD, przy dostępnej aparaturze.

### **6.5. B-M-O-PTO**

Badania rentgenowskie, wykonane w temperaturze pokojowej w ZFF IF UŚ, dla ceramiki 0.96( $Bi_{12}MnO_{20}-BiMn_2O_5$ )–0.04 $PbTiO_3$  wykazały występowanie trzech faz w tym materiale:

- fazy regularnej o strukturze perowskitu  $I23$  o stałej sieciowej  $a = 10.137(5)$  [Å],
- fazy rombowej  $Pbam$  o stałych sieciowych  $a = 7.563(2)$  [Å];  $b = 8.557(9)$  [Å];  $c = 5.803(9)$  [Å],

- fazy tetragonalnej  $P4mm$  o stałych sieciowych  $a = b = 3.902(9)$  [Å];  $c = 4.232(1)$  [Å].

Otrzymane wyniki wskazują, że dwie pierwsze fazy pochodzą od czystej ceramiki B-M-O a faza tetragonalna związana jest z czystą ceramiką PTO [70, 76].

#### **6.6. Kompozyt klej epoksydowy/B-M-O**

Badania XRD wykazały, że struktura krystaliczna próbki klej epoksydowy/B-M-O wykazuje symetrię taką jak referencyjna ceramika B-M-O. Kompozyt ten wykazuje zatem dwie fazy:  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  (symetria  $I23$ ) oraz  $\text{BiMn}_2\text{O}$  (symetria  $Pbam$ ) [70, 81]. Określono FWHM wybranych linii i wartości parametrów sieci krystalicznej. Okazało się, że parametry sieci krystalicznej i FWHM nie zmieniają się w zakresie 300 – 450 K. Próbkę kleju epoksydowego była bezpostaciowa zatem wyznaczenie jej symetrii za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej nie było możliwe.

## VII. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU

---

Technologia otrzymywania badanych związków o strukturze perowskitu była znana w ZFF IF UŚ i obejmowała kilka etapów, które szczegółowo są opisane poniżej dla każdego związku. Asystowałam i pomagałam pani mgr Irenie Gruszcze odpowiedzialnej za Pracownię Technologiczną ZFF podczas wykonywania ceramiek B-M-O, PZT, PZT–BM. Ceramiki B-M-O–PTO i proszek PTO dostałam od swojego promotora dr hab. Andrzeja Molaka. Badane kompozyty wykonałam samodzielnie. Przed rozpoczęciem pomiarów próbki materiału badawczego pocięłam piłą diamentową. Następnie próbki szlifowałam papierem ściernym o gradacji 600, 1000 oraz 2500. Pył osadzony na próbce wypłukałam etanolem i określiłam wymiary próbki. Przed rozpoczęciem pomiarów próbki oczyściłam w płuczce ultradźwiękowej.

### **7.1. B-M-O**

Ceramika B-M-O została wykonana z tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{MnO}_2$  firmy Sigma Aldrich o czystości  $\geq 99\%$ . W pierwszym etapie wyjściowe proszki zostały zmieszane w acetonie przez 8 h w planetarnym młynie kulowym Retsch PM100. Kalcynacja nastąpiła w temperaturze 1023 K przez 4 h. Następnie materiał został rozdrobniony, ponownie zmieszany w młynie kulowym oraz sprasowany. Pierwsze spiekanie zostało wykonane w temperaturze 1173 K przez 2 godziny. W drugim etapie ceramika B-M-O została ponownie rozdrobniona, zmieszana przez 6 godzin w etanolu oraz sprasowana. Ceramikę prasowano w zakresie od 12 do 15 MPa. Ostateczne spiekanie ceramiki wykonano w temperaturze 1173 K przez 1 godzinę.

### **7.2. PZT**

Ceramika PZT została przygotowana z tlenków  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  firmy Sigma Aldrich o czystości  $\geq 99\%$ . Etapy przygotowania ceramiki są identyczne jak podczas przygotowywania ceramiki B-M-O. Różnica wynikała jedynie z temperatury kalcynacji oraz temperatury i czasu spiekania. Kalcynacja PZT zachodziła w temperaturze 1120 K przez 3 h. Pierwsze spiekanie zostało wykonane w temperaturze 1370 K przez 3 godziny. Ostateczne spiekanie ceramiki wykonano w temperaturze 1520 K przez 4 godziny.

### **7.3. PZT-BM**

Ceramiki  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3\text{--BiMn}_2\text{O}_5$ , gdzie  $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$  otrzymałam w dwóch etapach. W pierwszym etapie referencyjne materiały PZT i BM przygotowałam metodą standardowego spiekania wysokotemperaturowego wg. procedury opisanej powyżej. W drugim etapie otrzymałam ceramiki  $(1-x)\text{PZT--xBM}$ . Pastylki PZT i BM zostały zmiażdżone w korundowym tyglu, zmieszane w założonych proporcjach i mielone za pomocą planetarnego młyna kulowego Retsch PM100. W następnej kolejności zmielony proszek został sprasowany pod ciśnieniem 15 MPa. Pastylki  $(1-x)\text{PZT--xBM}$ ,  $x = 0.00\text{--}0.22$  umieszczone zostały w podwójnym tyglu korundowym. Pomiędzy tyglami umieszczono zasypkę  $\text{PbZrO}_3$  w celu zmniejszenia odparowania  $\text{PbO}$ . Końcowe, trzecie spiekanie wykonano w temperaturze 1420 K w ciągu 3 h w ciśnieniu atmosferycznym.

### **7.4. PTO**

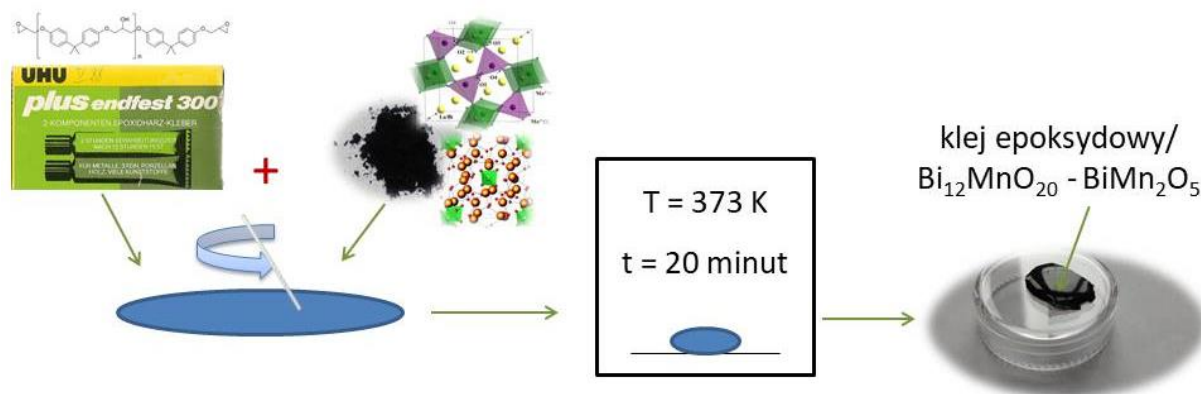
Tytanian ołowiu otrzymał metodą hydrotermalną mój promotor dr hab. Andrzej Molak w ZFF IF UŚ. Wykonany w technicznej pracowni Uniwersytetu Śląskiego stalowy autoklaw - cylinder z teflonowym wnętrzem był naczyniem do otrzymywania proszku. Proszki  $\text{PbO}$  z firmy Sigma-Aldrich, o czystości 99.9 oraz  $\text{TiO}_2$  również z tej samej firmy o czystości 99% zostały zmieszane w otoczeniu wodnego roztworu zasadowego  $\text{KOH}$  o czystości 99% i o stężeniu 4 M. Całość została zamknięta i ogrzewana przez 2 godz. w temperaturze 490 K. Po ochłodzeniu, produkty przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną i etanolem. Otrzymany proszek  $\text{PbTiO}_3$  został sprasowany pod ciśnieniem 6 MPa. Temperatura spiekania wynosiła 1240 K przez 1.5 godziny w ciśnieniu atmosferycznym.

### **7.5. B-M-O-PTO**

Ceramiki  $(1-x)(\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}\text{--BiMn}_2\text{O}_5)\text{--xPbTiO}_3$  (B-M-O-PTO) gdzie  $x = 0.04, 0.12, 0.24$  zostały otrzymane z komponentów uzyskanych wcześniej, tj. sproszkowanej ceramiki B-M-O [69] oraz z hydrotermalnych proszków PTO [76]. Oba proszki zmieszano i zmielono w młynku agatowym. W dalszym etapie proszki zostały sprasowane pod ciśnieniem 13.5 MPa i zmielone za pomocą planetarnego młyna kulowego Retsch PM100. Trzecie spiekanie ceramiki B-M-O-PTO wykonano w temperaturze 1170 K w ciśnieniu atmosferycznym przez 3 godziny.

### **7.6. Kompozyty klej epoksydowy/B-M-O oraz klej epoksydowy/(1-x)PZT-xBM**

Matrycą kompozytów: klej epoksydowy/B-M-O była dwuskładnikowa żywica epoksydowa firmy UHU GmbH&Company. Wytrzymałość żywicy epoksydowej narzuciła ograniczenie temperaturowe bowiem pomiary powinny być prowadzone poniżej 473 K. Klej epoksydowy oraz sproszkowane ceramiki były ważone w stosunku zawierającym 66% wagowych proszku. Następnie składniki zostały zmieszane za pomocą szpatułki przez 15 minut. Kompozyt był utwardzany przez 20 minut w komorze pieca w temperaturze 373 K. Gęstość kleju epoksydowego UHU wynosiła  $1.15 \text{ g/cm}^3$  [82]. Otrzymane kompozyty były twarde i zarazem elastyczne. Rysunek 28 przedstawia schemat otrzymywania kompozytu klej epoksydowy/B-M-O. Taką samą procedurę zastosowano do produkcji kompozytów klej epoksydowy/(1-x)PZT-xBM, gdzie  $x = 0.00, 0.01, 0.11, 0.22$ .



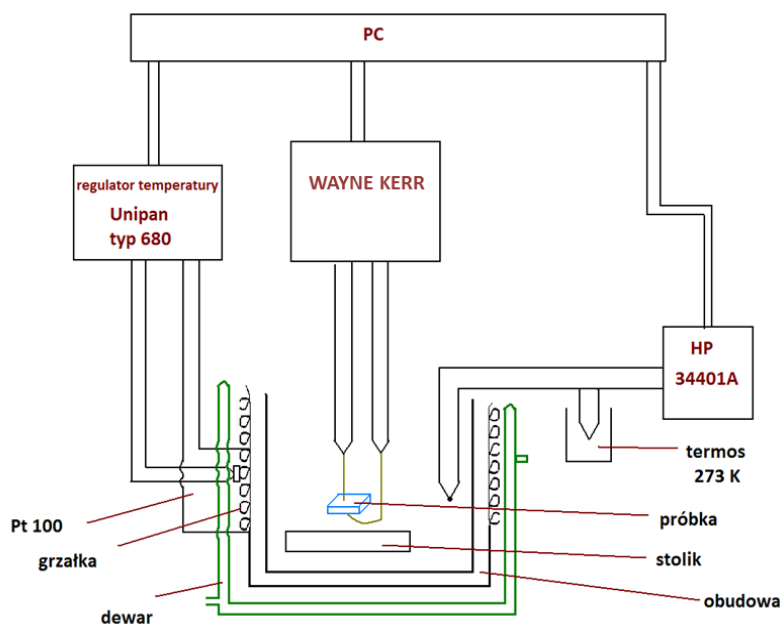
Rysunek 28. Etapy przygotowywania kompozytu klej epoksydowy/B-M-O [81].

## VIII. METODYKA BADAŃ

Metodyka niniejszej rozprawy doktorskiej opiera się na badaniach właściwości elektrycznych materiałów - za pomocą spektroskopii dielektrycznej w szerokim zakresie temperatury. Metoda ta polega na pomiarze elektrycznej odpowiedzi badanego materiału, który oddziałuje z zewnętrznym zmiennym polem elektrycznym. Rozwój elektroniki umożliwił stosowanie szerokiego zakresu częstotliwości  $f$  w zakresie od  $10^{-1}$  Hz do  $10^6$  Hz [24, 83].

### 8.1. Pomiar impedancji dla $f = 20$ Hz – 1 MHz i $T = 80 - 600$ K.

Pomiary dla każdej badanej ceramiki wykonywano kilkakrotnie zarówno w procesie grzania jak i chłodzenia w tempie  $1-2$  K  $\text{min}^{-1}$ . Schemat aparatury przedstawiony jest poniżej:



Rysunek 29. Schemat aparatury do badań dielektrycznych.

Na układ pomiarowy składały się następujące elementy:

- komora pieca z uchwytem, w której znajduje się próbka w formie kondensatora płaskiego,
- termopara umieszczona wewnątrz komory pieca,
- osłona, którą oplata grzałka firmy Thermex,
- miernik HP 34401A umożliwiający pomiar temperatury próbki,



- regulator temperatury Unipan 680, umożliwiający odczyt zmian temperatury grzałki oraz regulację temperatury,
- miernik WayneKerr 4300 LCR rejestrujący pojemność C oraz przewodność elektryczną G. Pomiar impedancji wykonany był w zakresie  $f = 20 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$  oraz w zakresie  $T = 80 - 600 \text{ K}$ ,
- naczynie Dewara umożliwiające obniżanie temperatury po dolaniu ciekłego azotu.

Podczas pomiarów dielektrycznych rejestrowane były dwie składowe impedancji: C oraz G. Z rzeczywistej części admitancji – przewodności G wyznaczone zostało przewodnictwo elektryczne  $\sigma$  oraz urojona część przenikalności elektrycznej  $\varepsilon''$ . Z kolei pomiar pojemności C kondensatora umożliwił wyznaczenie rzeczywistej części  $\varepsilon_{\text{mierzone}}$ , zdefiniowanej poniżej:

$$\varepsilon_{\text{mierzone}}^*(\omega) = \varepsilon(\omega) + \frac{\sigma_h(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} - \frac{i\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega} \quad (30)$$

gdzie:  $\varepsilon(\omega)$  – przenikalność dielektryczna,  $\sigma_h(\omega)/\varepsilon_0 \omega$  – przewodnictwo zmiennoprądowe  $\sigma_h$  związane z przeskokami ładunków (hopping),  $i\sigma_{dc}/\varepsilon_0 \omega$  – przewodnictwo stałoprądowe  $\sigma_{dc}$  [52].

Wyniki pomiarowe zostały przedstawione w zależności od  $f$  oraz  $T$  w oparciu o powiązane ze sobą reprezentacje, które zdefiniowane są w następujący sposób [84]:

- przenikalność elektryczna

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (31)$$

gdzie:  $\varepsilon'$  – część rzeczywista przenikalności elektrycznej,  $\varepsilon''$  – część urojona odpowiedzialna za straty dielektryczne w postaci ciepła.

- przewodnictwo elektryczne  $\sigma$

$$\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 \quad (32)$$

gdzie:  $\omega$  – częstość kołowa =  $2\pi f$ ,  $\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni =  $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ .

- moduł elektryczny  $M^*$

$$M^* = (\varepsilon^*)^{-1} = M' + iM'' \quad (33)$$

$$M' = \varepsilon' / (\varepsilon'' + \varepsilon')^2; \quad M'' = \varepsilon'' / (\varepsilon'' + \varepsilon')^2 \quad (34)$$

gdzie:  $M'$  – część rzeczywista modułu elektrycznego,  $M''$  – część urojona.

- współczynnik strat dielektrycznych  $\tan \delta$

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (35)$$

Powyższy układ pomiarowy został wykorzystany do pomiarów: (a) ceramiki BM, (1-x)BM-xPTO dla  $x = 0.04, 0.12, 0.24$ , (1-x)PZT-xBM dla  $x = 0.02, 0.055, 0.11, 0.22$  oraz (b) kompozytów: klej epoksydowy/B-M-O, klej epoksydowy/(1-x)PZT-xBM dla  $x = 0.00$ ,

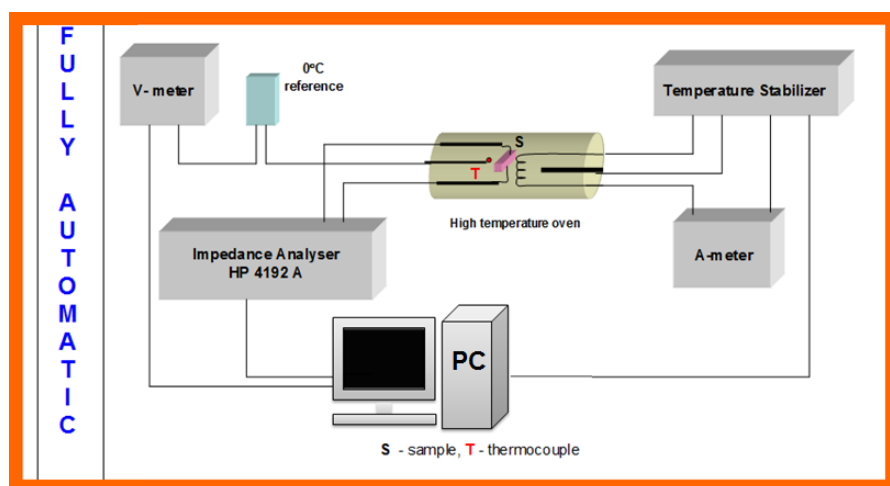
0.01, 0.11, 0.22. Pomiary te wykonywałam samodzielnie, po początkowym instruktarzu uzyskanym od promotora dr hab. Andrzeja Molaka.

### **8.2. Pomiar impedancji dla $f = 1\text{ kHz} - 1\text{ MHz}$ i szerokiego zakresu $T = 290 - 680\text{ K}$ .**

Pomiary każdej badanej ceramiki wykonywano kilkakrotnie zarówno dla grzania jak i chłodzenia w tempie  $1\text{ K min}^{-1}$ . Podczas pomiarów rejestrowano również dwie składowe impedancji: C oraz G. Układ pomiarowy składał się z następujących elementów [85]:

- próbki (S) umieszczonej w piecu,
- analizatora impedancji HP 4192 A. Pomiar impedancji wykonany był dla  $f = 1, 10, 100\text{ kHz}$  oraz  $1\text{ MHz}$  oraz w zakresie  $T = 290-680\text{ K}$ ,
- woltomierza (V – meter),
- amperomierza (A-meter),
- termopary (T),
- stabilizatora temperatury (temperaturę stabilizer),
- komputera PC do sterowania układem i rejestracji danych.

Schemat aparatury badawczej przedstawiony jest poniżej:

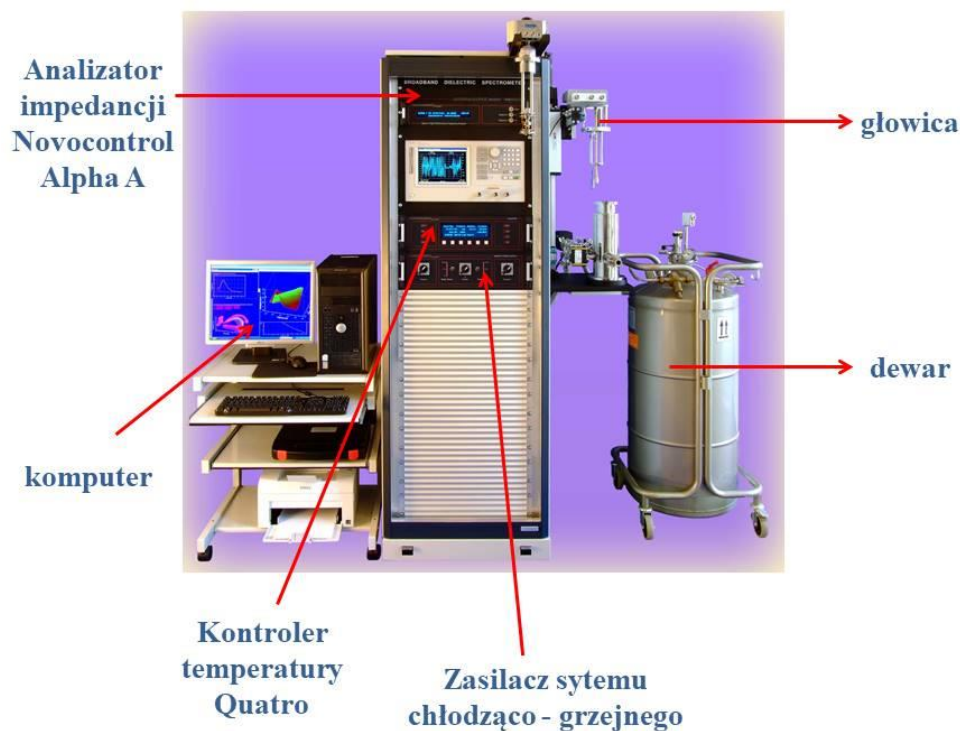


Rysunek 30. Schemat aparatury do badań dielektrycznych w szerokim zakresie temperatury.

Powyższy układ pomiarowy został wykorzystany do pomiarów ceramiki  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ . Otrzymane wyniki pomiarowe zostały przedstawione w zależności od  $T$  dla reprezentacji  $\epsilon^*$  oraz  $\sigma$ . Pomiary te wykonywałam we współpracy z dr Iwoną Lazar.

### **8.3. Pomiar impedancji dla szerokiego zakresu $f = 0.1 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$ i $T = 133 - 573 \text{ K}$ .**

Pomiary dla ceramiki były wykonywane w trybie krokowym: temperaturę podnoszono w tempie  $5 \text{ K min}^{-1}$ , następnie stabilizowano na czas pomiaru i wykonywano kolejny krok ogrzewania. Podczas pomiarów rejestrowano dwie składowe impedancji C oraz G. Układ pomiarowy przedstawiony jest na rysunku 31 [86]:



Rysunek 31. Układ pomiarowy do szerokopasmowej impedancji dielektrycznej.

Układ pomiarowy składa się z następujących elementów:

- analizatora impedancji Novocontrol Alpha-A. Pomiary wykonywane były w zakresie  $f = 0.1 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$  oraz  $T = 133 - 573 \text{ K}$ ,
- głowicy, w której znajduje się kondensator z badaną próbką,
- komputera sterującego i rejestrującego dane,
- kontrolera temperatury Quatro, który zmienia albo stabilizuje temperaturę podczas pomiarów,
- zasilacza sytemu chłodząco-grzejnego.

Wyniki pomiarowe zostały przedstawione w zależności od  $f$  oraz  $T$  w oparciu o kilka reprezentacji:  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M''$ ,  $\sigma$ . Dane eksperymentalne zostały dopasowane do modelu

aktywacyjnego a również do modelu HN. Za pomocą modelu HN wyznaczono czas relaksacji przewodnictwa elektrycznego  $\tau_{HN}$ . Zastosowany formalizm  $M^*$  pozwalał rozróżnić procesy relaksacyjne, które w reprezentacji  $\varepsilon^*$  i  $\sigma$  były przekryte przez wkład przewodnictwa stałoprądowego. W związku z tym zastosowany przez nas model HN był tylko narzędziem, który pozwalał wydobyć wszystkie informacje przesłonięte przez urojoną składową przenikalności elektrycznej. Powyższy układ pomiarowy został wykorzystany do pomiarów ceramiki (1-x)PZT-xBM, x = 0.00, 0.02, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22. Pomiary te wykonywałam we współpracy z dr hab. Sebastianem Pawlusem.

#### **8.4. Pomiary piezoelektryczne**

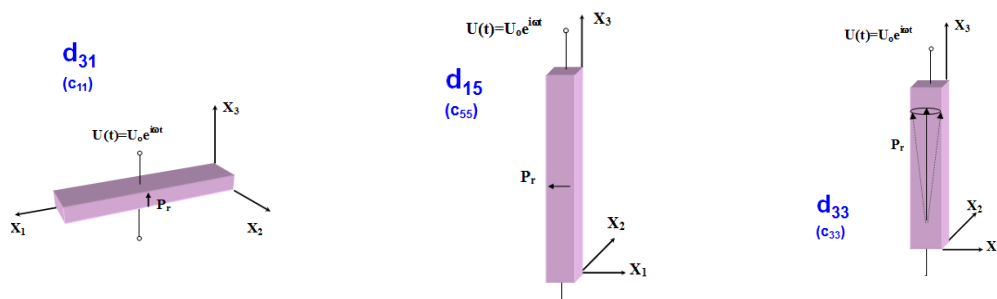
Do badań piezoelektrycznych wykorzystano ten sam układ pomiarowy, który był użyty do badań dielektrycznych opisanych w punkcie (8.2). Geometria próbek w badaniu piezoelektrycznym jest bardzo istotna. Decyduje ona o wytworzeniu drgań mechanicznych względem kierunku przyłożonego pola elektrycznego. Ponadto warunki geometryczne narzucone na próbkę pozwalają na separację innych towarzyszących drgań występujących w ceramice. W badaniu piezoelektrycznym badane próbki miały wymiary:  $1 \times 1 \times 4 \text{ mm}^3$ . Wartość przykładanego zewnętrznego pola elektrycznego zwiększana było stopniowo do  $20 \text{ kV cm}^{-1}$  w trakcie chłodzenia aby uniknąć przebicia dielektrycznego. Warunki polaryzacji istotnie zależały od zawartości BM w próbkach. Pole elektryczne było zmieniane stopniowo w trakcie ochładzania próbki, od  $10 \text{ kV cm}^{-1}$  dla PZT i 0.99PZT-0.01BM do  $20 \text{ kV cm}^{-1}$ . Zastosowana procedura rozpoczęła się od  $3 \text{ kV cm}^{-1}$  dla ceramiek (1-x)PZT- xBM, gdy  $x \geq 0.02$ . Temperatura, przy której pole elektryczne polaryzujące osiągnęło  $20 \text{ kV cm}^{-1}$ , wynosiła 380 K dla x = 0.02; 375 K dla x = 0.03 i 350 K dla x = 0.04 i x = 0.05. Współczynniki elektromechaniczne, tj. sprężystości  $s_{11}$ , anizotropowy dielektryczny  $\varepsilon_{33}$ , piezoelektryczny,  $d_{31}$  i  $d_{33}$  oraz współczynniki sprężenia  $k_{33}$  i  $k_{31}$ , zostały określone metodą rezonansu piezoelektrycznego [87]. Do obliczenia tych współczynników zastosowano model tłumionego oscylatora harmonicznego [85]:

$$m \frac{d^2 x_p(t)}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx_p(t)}{dt} + m\omega_0^2 x_p(t) = F(t) \quad (36)$$

gdzie: m - masa próbki,  $\Gamma$  - czynnik tłumiący, F(t) - periodyczna siła wymuszająca o częstotliwości  $\omega$ ,  $\omega_0$  - częstota rezonansowa,  $x_p$  – deformacja piezoelektryczna. Przyjęty model teoretyczny

pozwalają wyznaczyć współczynniki tensora piezoelektrycznego przedstawione i zdefiniowane poniżej:

$$[d_{31}] = \sqrt{\varepsilon_{33} k_{31}^2 s_{11}^E} \quad [d_{15}] = \sqrt{\varepsilon_{11} k_{15}^2 s_{55}^D} \quad [d_{33}] = \sqrt{\varepsilon_{33} k_{33}^2 s_{33}^D} \quad (37)$$



Rysunek 32. Współczynniki tensora piezoelektrycznego, gdzie  $U(t) = V_0 e^{i\omega t}$  - przyłożone napięcie zmienne [85].

## 8.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skład oraz morfologia ceramiek została wykonana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy JEOL JSM – 5410 wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego oraz detektor Si(Li) przedstawionego na fotografii [88]:



Rysunek 33. Skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM – 5410; wyposażenie ZFF IF UŚ.

Stosowane napięcie przyspieszające wynosiło 0.5÷30 kV a zdolność rozdzielcza 3.5 nm. Mikroskop wyposażony był w detektor elektronów wtórnych (SEI) oraz dodatkowy detektor

elektronów wstecznie rozproszonych (BEI). Próżnia w komorze pomiarowej wynosiła  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Pa. Przed rozpoczęciem pomiarów próbki kompozytowe o niskim przewodnictwie napyłano warstwą Au w celu odprowadzenia z powierzchni próbek nadmiarowego ładunku. Mikroanalizę przeprowadzono za pomocą programu ISIS-300SEMQuant. Badania SEM pozwoliły określić skład chemiczny próbek oraz niejednorodność ceramiki przy użyciu trybu punktowego oraz uśrednionego. Niepewność pomiarów wynosiła około 2%. Pomiary te wykonywałam we współpracy z mgr Januszem Koperskim.

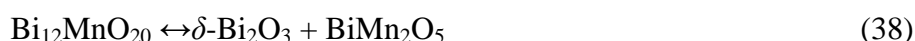
## IX. CHARAKTERYZACJA CERAMIK

---

W celu sprawdzenia jednorodności składu chemicznego badanych próbek przeprowadziłam badania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Badania były prowadzone w dwóch trybach. W jednym sygnał zbierany był z całej wybranej powierzchni o wymiarach rzędu kilku – kilkuset mikrometrów. Otrzymano w ten sposób „średnie” wartości koncentracji. Tryb drugi, punktowy, pozwalał na uzyskanie lokalnych wartości składu chemicznego. Należy zauważyć, że w stosowanej metodzie EDS zawartość atomów tlenu nie jest mierzona bezpośrednio, a jedynie wyznaczana jako dopełnianie do 100% po oszacowaniu koncentracji jonów metali. Przedstawione obrazy SEI oraz BEI uzyskano dla wyszlifowanych powierzchni próbek ceramicznych. Jedynie dla kompozytu przedstawiłam porównanie morfologii powierzchni szlifowanej oraz nieszlifowanej. W przypadku niektórych próbek wykonywano badania w trybie punktowym. Pomiary te miały na celu wykrycie wytrąceń nieprzereagowanych pierwiastków albo identyfikację faz o różnym składzie chemicznym. Miało to znaczenie w przypadku ceramiek B-M-O, w przypadku których test XRD wykrył występowanie dwóch faz o różnym składzie chemicznym.

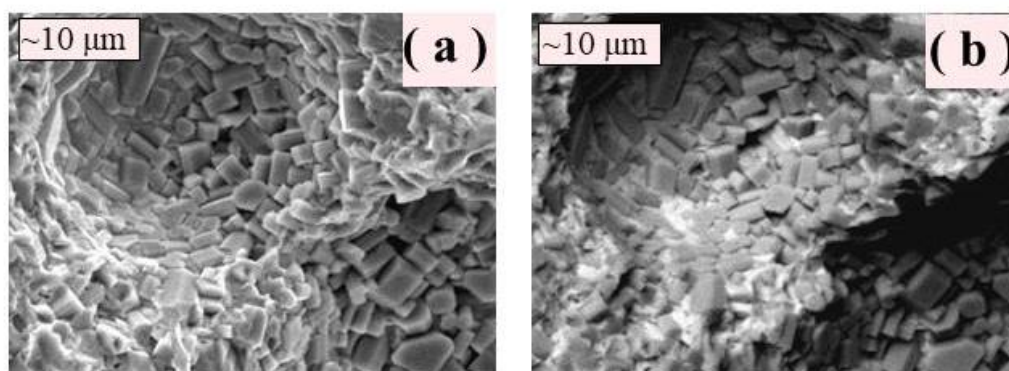
### 9.1. B-M-O

Oczekiwany średni stosunek jonów Bi:Mn zgodny z warunkami spiekania powinien wynosić 50:50 [at%]. Reakcje podczas spiekania ceramiki BM, zgodnie z warunkami termodynamicznymi [89], spowodowały wystąpienie dwóch faz w równowadze, zgodnie z przedstawioną poniżej reakcją:



Badania składu atomowego B-M-O wykazały, że stosunek Bi:Mn zależał od trybu pomiaru. W przypadku pomiaru średnio uzyskano np. stosunek Bi:Mn =  $49.7 \pm 0.3 : 50.3 \pm 0.6$ , bliski nominalnemu. W przypadku trybu punktowego stwierdzono występowanie fluktuacji składu, zależnego od wybranego ziarna. Przypadkowo skład ten zmieniał się, np., od  $33.0 \pm 0.2 : 67.0 \pm 0.6$  do  $92.0 \pm 0.7 : 8.0 \pm 0.1$ . Taki rozrzut pomiędzy stosunkiem Bi:Mn jest zgodny z przeprowadzonymi badaniami XRD, które wykazały, że referencyjna ceramika manganianu bizmutu składa się z fazy rombowej  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  z symetrią Pbam oraz fazy silenitowej  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  z symetrią [70].





Rysunek 34. Obrazy SEM uzyskane dla ceramiki B-M-O (a) SEI ( $\times 3500$ ), (b) BEI ( $\times 3500$ ).

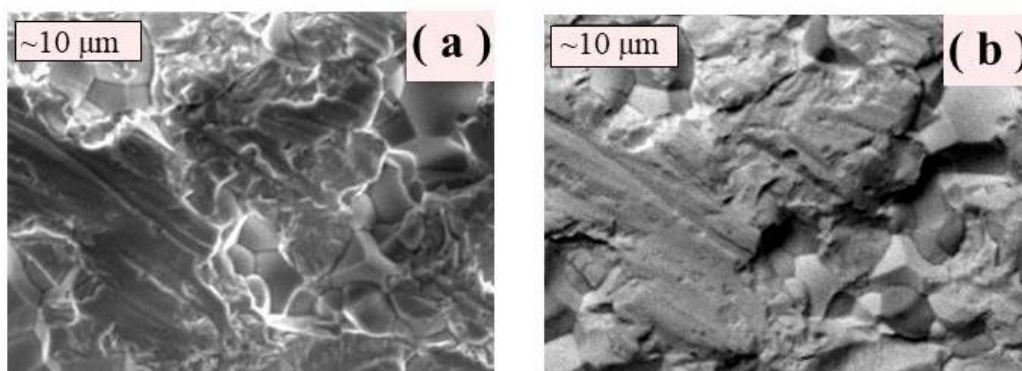
## 9.2. PZT

Nominalny stosunek jonów PZT powinien wynosić  $\text{Pb:Zr:Ti} = 50:35:15$  [at%]. Tymczasem rzeczywisty średni otrzymany stosunek wynosił:

Pb	$49.6 \pm 0.5$
Zr	$38.0 \pm 0.5$
Ti	$12.4 \pm 0.2$

Tabela 2. Średni stosunek jonów  $\text{Pb:Zr:Ti}$  dla ceramiki PZT.

Otrzymany wynik był zbliżony do wartości nominalnych. Rysunek 35 przedstawia powierzchnie badanej ceramiki PZT. Ceramika ta nie jest porowata oraz posiada uformowane ziarna o wielkości  $\sim 3\text{--}8\ \mu\text{m}$ .

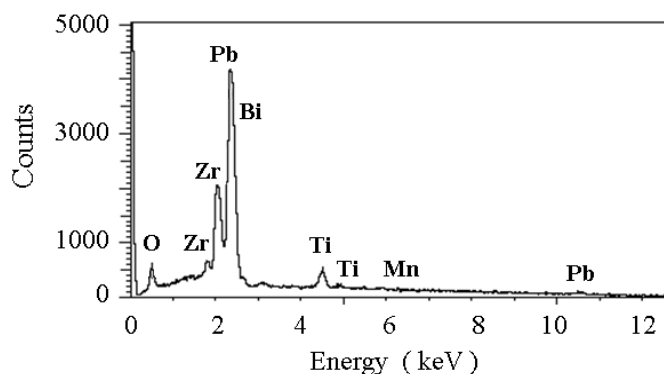


Rysunek 35. Obrazy SEM uzyskane dla ceramiki PZT (a) SEI ( $\times 3500$ ), BEI ( $\times 3500$ ) [79].



### **9.3. PZT-BM**

Przykładowe widmo uzyskane dla 0.96PZT–0.04BM przedstawione jest na rysunku 36. Widmo pokazało linie tlenu O, cyrkonu Zr, tytanu Ti, ołowiu Pb, bizmutu, Bi oraz manganu Mn. Nominalny średni stosunek jonów dla tej ceramiki powinien wynosić Pb:Zr:Ti:Bi:Mn  $\approx$  48:34:14:2:2. Stężenie pierwiastków, uzyskane z analizy EDS przedstawia tabela 3. Zawartość Bi została określona jedynie dla ceramiki 0.89PZT–0.11BM. Otrzymane wyniki pokazały zwiększone stężenie Pb, które związane było z zaniżonym stężeniem Ti. Wyznaczona koncentracja Pb i Bi może być nieprecyzyjna, ze względu na przekrywanie się linii Pb i Bi w widmie. Zmiana stężenia Zr wykazała fluktuacje przez wyrażnej tendencji. Stężenie Mn określono tylko dla 0.96PZT–0.04BM, 0.95PZT–0.05BM, 0.89PZT–0.11BM ceramik ze względu na jego wystarczającą zawartość wymaganą do detekcji.

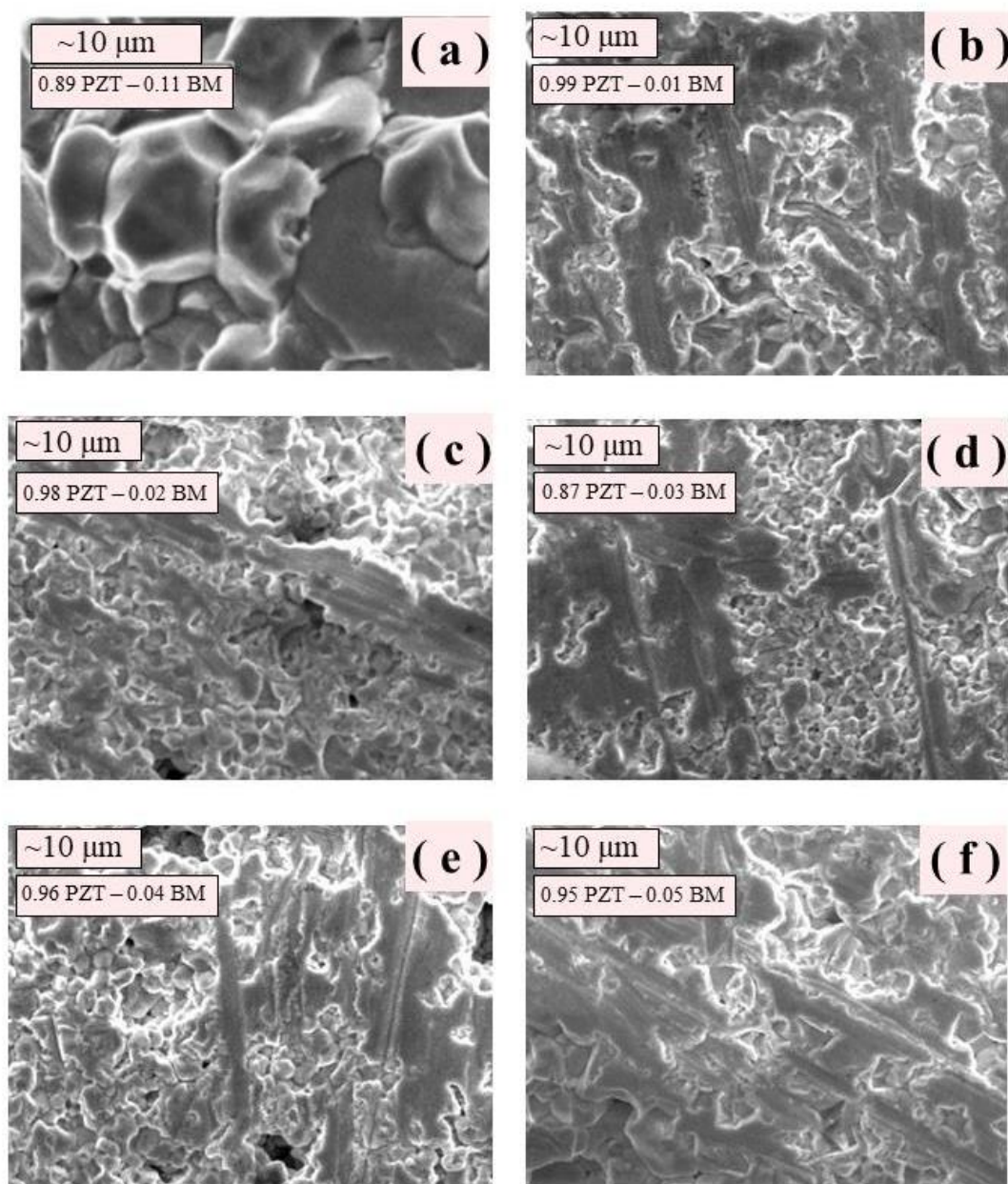


Rysunek 36. Widmo otrzymane dla ceramiki 0.96PZT–0.04BM

Tabela 3. Średni stosunek jonów Pb:Zr:Ti:Mn:Bi dla ceramiek (1-x)PZT-xBM, x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.055, 0.11.

(1-x)PZT-xBM.	pierwiastek	średnia koncentracja [% at]
0.01	Pb	54.1±1.0
	Zr	33.8±0.9
	Ti	12.1±0.4
0.02	Pb	51.6±1.0
	Zr	35.7±0.9
	Ti	12.7±0.4
0.03	Pb	53.2±0.4
	Zr	34.3±0.4
	Ti	12.5±0.2
0.04	Pb	53.0±0.5
	Zr	34.7±0.4
	Ti	11.3±0.2
	Mn	1.0±0.2
0.055	Pb	53.1±0.5
	Zr	37.0±0.2
	Ti	9.4±0.1
	Mn	0.5±0.1
0.11	Pb	45.9±0.5
	Zr	31.2±0.5
	Ti	12.7±0.5
	Mn	5.7±0.4
	Bi	4.5±0.2

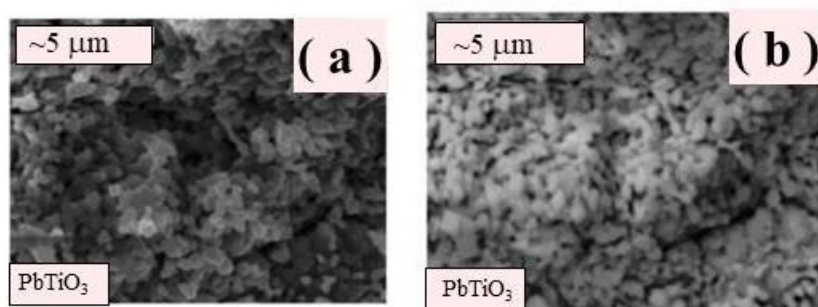
Rysunek 37 przedstawia porównanie powierzchni ceramiek (1-x)PZT-xBM, x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.055, 0.11. Niska liczba porów występowała dla próbek x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.055, 0.11. Wyjątek - znaczną liczbę porów – wykryto dla ceramiki 0.96PZT-0.04BM. Wszystkie badane ceramiki charakteryzowały się porównywalną gęstością (porównaj tabela 6). Nie zaobserwowano widocznego trendu w wielkości ziaren ze wzrostem zawartości BM w próbkach.



Rysunek 37. Obrazy SEI uzyskane dla ceramiek: (a) 0.89PZT–0.11BM (× 5000), 0.99PZT–0.01BM (× 3500), 0.98PZT–0.02BM (× 3500), 0.97PZT–0.03BM (× 3500), 0.96PZT–0.04BM (× 3500), 0.945PZT–0.055BM (× 3500) [73].

#### **9.4. PTO**

Oczekiwany średni stosunek jonów Pb:Ti powinien wynosić 50:50 [at%], podczas gdy badania składu atomowego wykazały Pb:Ti = 51.0±0.4:49.0±0.5. Wyniki SEM wykazały, że ceramika PTO była jednorodna.



Rysunek 38. Obrazy SEM uzyskane dla ceramiki PZT (a) SEI ( $\times 10000$ ), BEI ( $\times 10000$ ) [76].

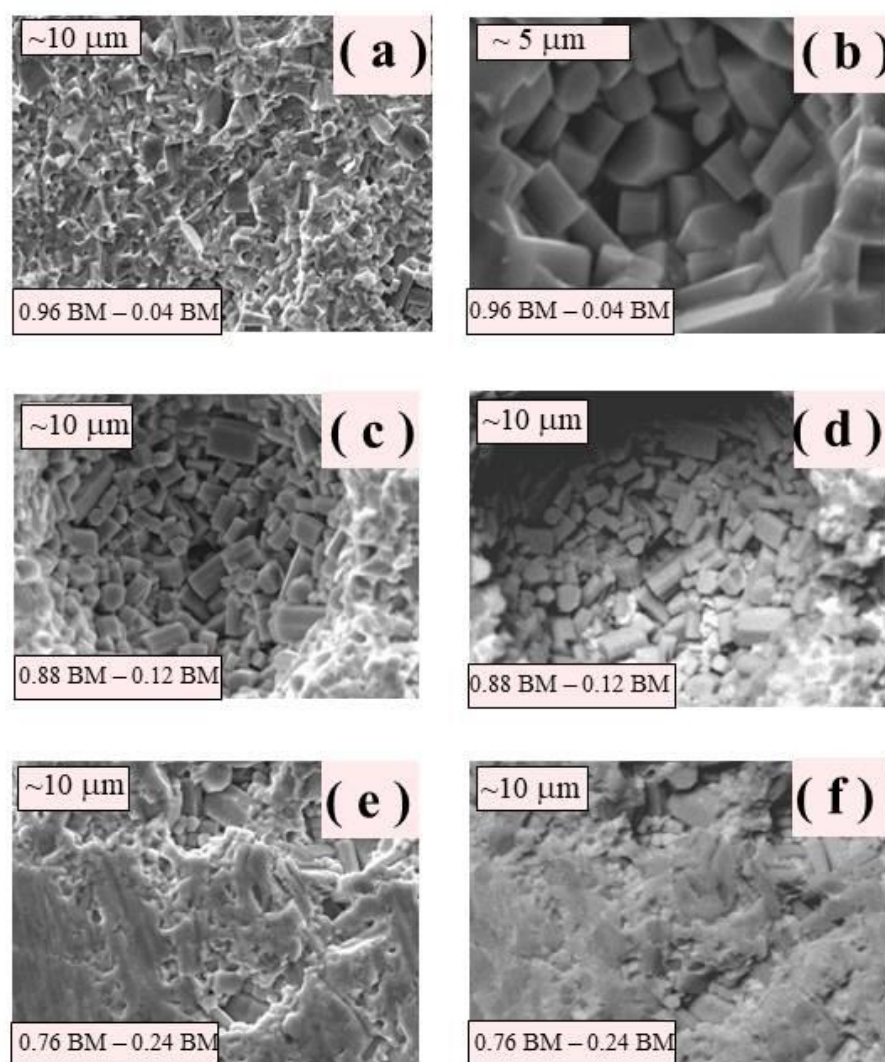
### 9.5. B-M-O-PTO

Nominalny średni stosunek jonów np. dla ceramiki 0.76B-M-O–0.24PTO powinien wynosić Bi:Mn:Pb:Ti  $\approx$  38:38:12:12. Stężenie pierwiastków, uzyskane z analizy EDS przedstawia tabela 4. Otrzymane wyniki pokazały zmniejszone stężenie Bi oraz Mn, które związane było z zwiększoną ilością Pb. Analiza ceramiek w trybie punktowym nie wykazała zwiększonej ilości Bi powiązanej z fazą  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ . Średni stosunek Bi:Mn zgadzał się z warunkami spiekania powinien i wynosi 1:1 dla badanych ceramiek.

Tabela 4. Średni stosunek jonów Bi:Mn:Pb:Ti dla ceramiek (1-x)B-M-O–xPTO, x = 0.04, 0.12, 0.24.

(1-x)B-M-O–xPTO.	pierwiastek	średnia koncentracja [% at]
0.04	Bi	48.5 $\pm$ 0.8
	Mn	47.9 $\pm$ 0.9
	Pb	1.9 $\pm$ 0.1
	Ti	1.7 $\pm$ 0.1
0.12	Bi	43.3 $\pm$ 0.7
	Mn	43.3 $\pm$ 0.3
	Pb	8.0 $\pm$ 0.5
	Ti	5.4 $\pm$ 0.1
0.24	Bi	36.9 $\pm$ 0.6
	Mn	36.6 $\pm$ 0.2
	Pb	14.6 $\pm$ 0.5
	Ti	11.9 $\pm$ 0.1

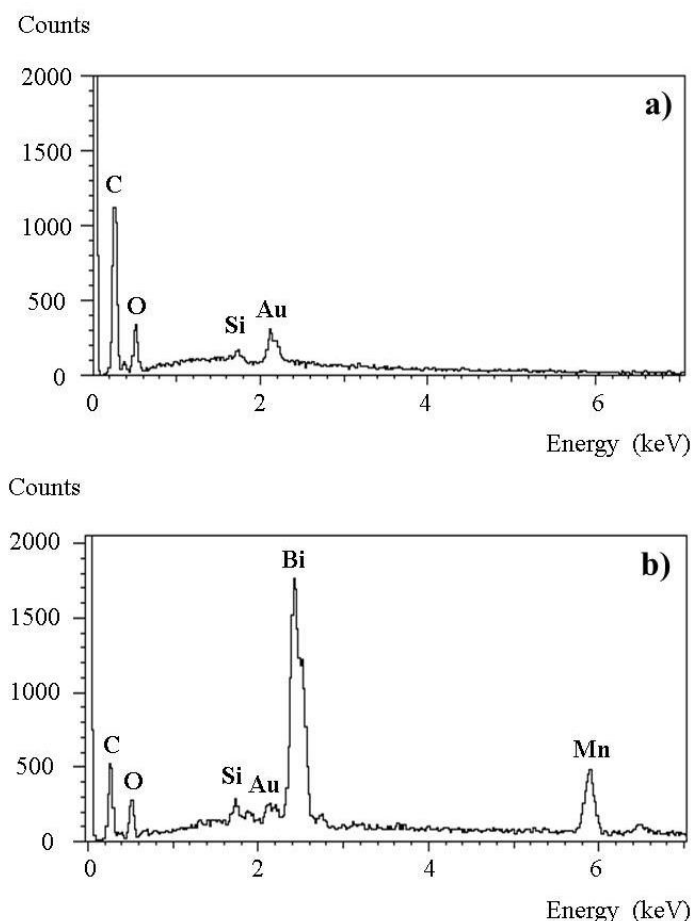
Rysunek 39 przedstawia porównanie powierzchni badanych ceramiek  $(1-x)\text{B-M-O}-x\text{PTO}$ , które wykazały niewielką liczbę porów między ziarnami. Kształt uzyskanych krystalitów ma podobny kształt jak referencyjny B-M-O. Widoczne natomiast na przełomie ceramiek półsferyczne jamy podobne były jak dla referencyjnej BM (rys. 35). Ich pochodzenie należy wiązać z procesem technologicznym i przypisać reakcjom chemicznym.



Rysunek 39. Różne obrazy SEM uzyskane dla: (a) obraz SEI ceramiki  $0.96\text{B-M-O}-0.04\text{PTO}$  ( $\times 2000$ ), (b) obraz SEI ceramiki  $0.96\text{B-M-O}-0.04\text{PTO}$  ( $\times 10000$ ), (c) obraz SEI ceramiki  $0.88\text{B-M-O}-0.12\text{PTO}$  ( $\times 3500$ ), (d) obraz BEI ceramiki  $0.88\text{B-M-O}-0.12\text{PTO}$  ( $\times 3500$ ), (e) obraz SEI ceramiki  $0.76\text{B-M-O}-0.24\text{PTO}$  ( $\times 3500$ ), (f) obraz BEI ceramiki  $0.76\text{B-M-O}-0.24\text{PTO}$  ( $\times 3500$ ).

## 9.6. Kompozyt klej epoksydowy/B-M-O

Analiza EDS przeprowadzona dla próbki kleju epoksydowego wykazała występowanie linii węgla C, krzemu Si, tlenu O i złota Au. Z kolei widmo próbki klej epoksydowy/BM pokazało linie bizmutu Bi, manganu Mn, tlenu O, krzemu Si, węgla C i złota Au. Linia Au w widmie wynika z napyłania powierzchni próbek (rysunek 40). Składnikami żywicy epoksydowej są polifenole zawierające atomy C i O. Linia Si została zarejestrowana zarówno dla próbek polerowanych jak i niepolerowanych dlatego przypuszczam, że krzem został dodany przez producenta, aby polepszyć właściwości żywicy epoksydowej. Otrzymany stosunek Bi:Mn był zróżnicowany, dla poszczególnych ziaren, podobnie jak dla referencyjnego B-M-O, wynosił od 38:62 do 92:8 z błędem poniżej 2%. Taki rozkład wskazywał na wyraźne występowanie dwóch faz B-M-O.



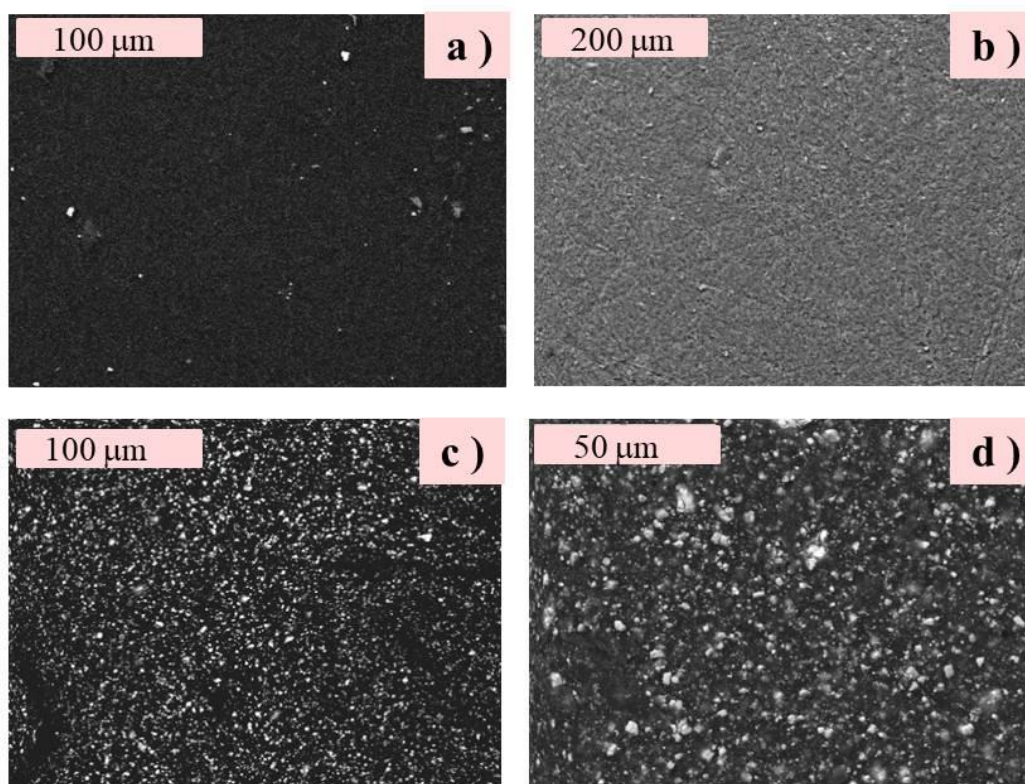
Rysunek 40. Widmo otrzymane dla (a) kleju epoksydowego oraz (b) kompozytu klej epoksydowy/B-M-O [81]<sup>†</sup>.

Rysunek 41 przedstawia otrzymane obrazy BEI dla kleju epoksydowego (rys. 41a, rys. 41b) oraz kompozytu klej epoksydowy/B-M-O (rys. 41c, 41d) dla niepolerowanych

<sup>†</sup> Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: counts – liczba zliczeń, Energy – energia.



i wypolerowanych próbek. Dla niewyszlifowanej próbki żywicy epoksydowej widoczna była niewielka liczba zanieczyszczeń o wielkości  $\sim 1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$  (rys. 41a). Wobec tego próbka została wypolerowana i sprawdzona ponownie. Jednorodny rozkład ziaren ceramiki w matrycy, z brakiem zanieczyszczeń, został potwierdzony (rys. 41b). Otrzymane obrazy BEI dla kleju epoksydowego/B-M-O wykazały prawie równomierny rozkład ziaren sproszkowanej ceramiki w matrycy żywicy epoksydowej dla nieszlifowanej (rys. 41c) i szlifowanej próbki (rys. 41d).



Rysunek 41. Obrazy BEI uzyskane dla: (a) nieszlifowanej próbki kleju epoksydowego ( $\times 500$ ) (b) szlifowanej próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O ( $\times 200$ ), (c) nieszlifowanej próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O ( $\times 500$ ), (d) szlifowanej próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O ( $\times 1000$ ) [81].

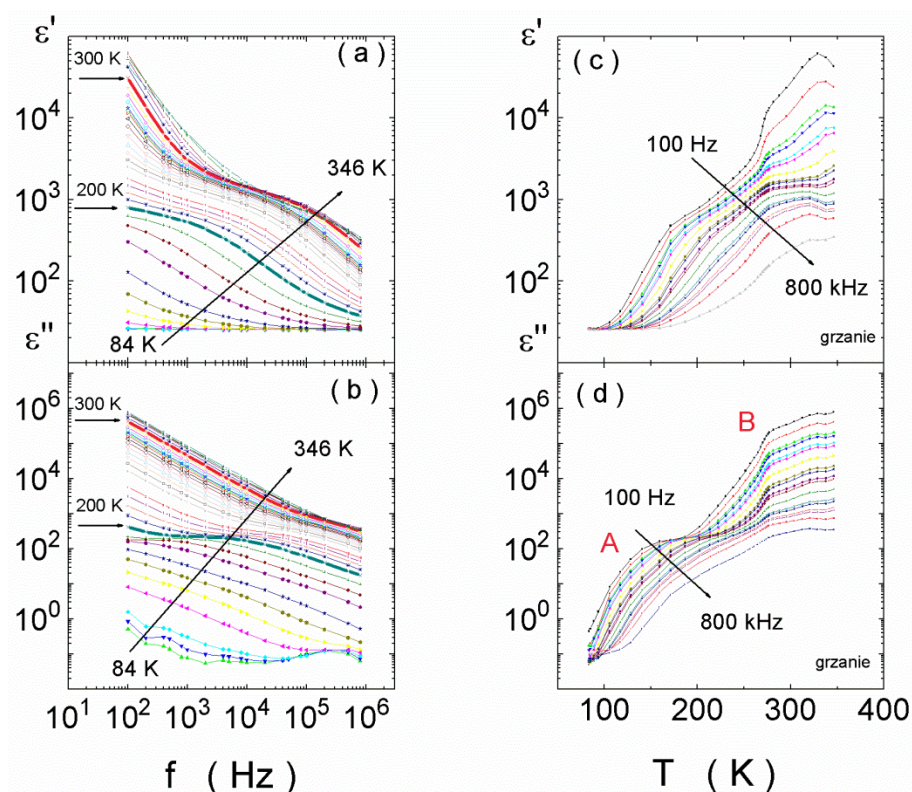
## X. WYNIKI BADAŃ

### 10.1. WŁAŚCIWOŚCI B-M-O

Informacji o otoczeniu chemicznym jonów Mn w wytworzonej ceramice manganianu bizmutu dostarczyły wykonane badania Mössbauerowskie B-M-O z domieszką jonów izotopu  $^{57}\text{Fe}$  [13]. Potwierdzone zostało występowanie trzech otoczeń jonów Mn: ośmiościanów, piramid i czworościanów, które odpowiadają strukturom  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  i  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ , wyznaczonej w badaniach XRD tworzących samoistny kompozyt. Oczekiwałam, że niejednorodność strukturalna oraz chemiczna stwarza warunki do występowania dyspersji oraz relaksacji dielektrycznej.

#### a) Spektroskopia dielektryczna

Wykres 1 przedstawia zależność rzeczywistej  $\epsilon'(T, f)$  (1a, 1c) oraz urojonej  $\epsilon''(T, f)$  (1b, 1d) części przenikalności elektrycznej w zakresie 84–346 K dla  $f = 100\text{--}800\text{ kHz}$ .

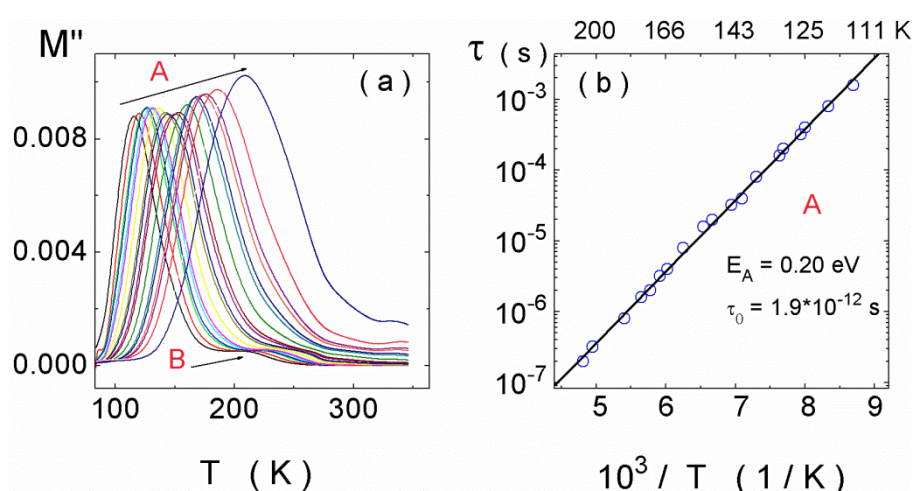


Wykres 1. Rzeczywista oraz urojona część przenikalności elektrycznej: (a)  $\epsilon'(f)$ , (b)  $\epsilon''(f)$ , (c)  $\epsilon'(T)$  oraz (d)  $\epsilon''(T)$ . Anomalie dyspersyjne zostały oznaczone jako A oraz B.



Wartości przenikalności elektrycznej, rzeczywistej  $\epsilon'(T,f)$  i urojonej  $\epsilon''(T,f)$ , są niższe niż  $\sim 10^4$  poniżej temperatury pokojowej i wzrastają do wartości  $\sim 10^5$ – $10^6$  w wyższym zakresie temperatur z powodu termicznej generacji nośników ładunku [70]. Na wykresie 1d widoczne są dwie anomalie. Jedna oznaczona symbolem A występuje w zakresie 100–180 K. Z kolei druga, oznaczona symbolem B występuje w zakresie  $\sim 250$ – $300$  K.

W celu zidentyfikowania cech tych anomalii dane impedancji przedstawiono za pomocą reprezentacji modułu elektrycznego  $M''(T, f)$  (wyk. 2a).



Wykres 2. (a) Wykres modułu elektrycznego  $M''(T)$  (b) Zależność Arrhenius'a czasów relaksacji otrzymane z zależności  $M''$ .

Na wykresie 2a widoczne są maksima przebiegów  $M''$ , których położenie przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości (proces A oraz B). Taka cecha sugeruje występowanie procesu relaksacyjnego w próbce [90, 91]. Współrzędne pików pozwoliły określić najbardziej prawdopodobny czas relaksacji przedstawiony na wykresie 2b - tylko dla procesu A. Dla procesu B trudno było jednoznacznie określić maksimum  $M''$ .

W celu określenia parametrów procesów A i B wyznaczyłam także zależność  $\tan\delta(T,f)$ , która przedstawiona jest na wykresie 3a i 3b. Na obu wykresach widoczne są maksima przebiegów  $\tan\delta$ , których położenie przesuwają się wraz ze zmianą częstotliwości lub temperatury. Efekt ten podobnie jak dla  $M''$  przypisany został występowaniu procesów relaksacyjnych w próbce, zatem zastosowałam prawo Arrhenius'a.

Procedura wyznaczenia energii aktywacji składała się z następujących etapów (zarówno w reprezentacji współczynnika strat dielektrycznych jak również modułu elektrycznego):

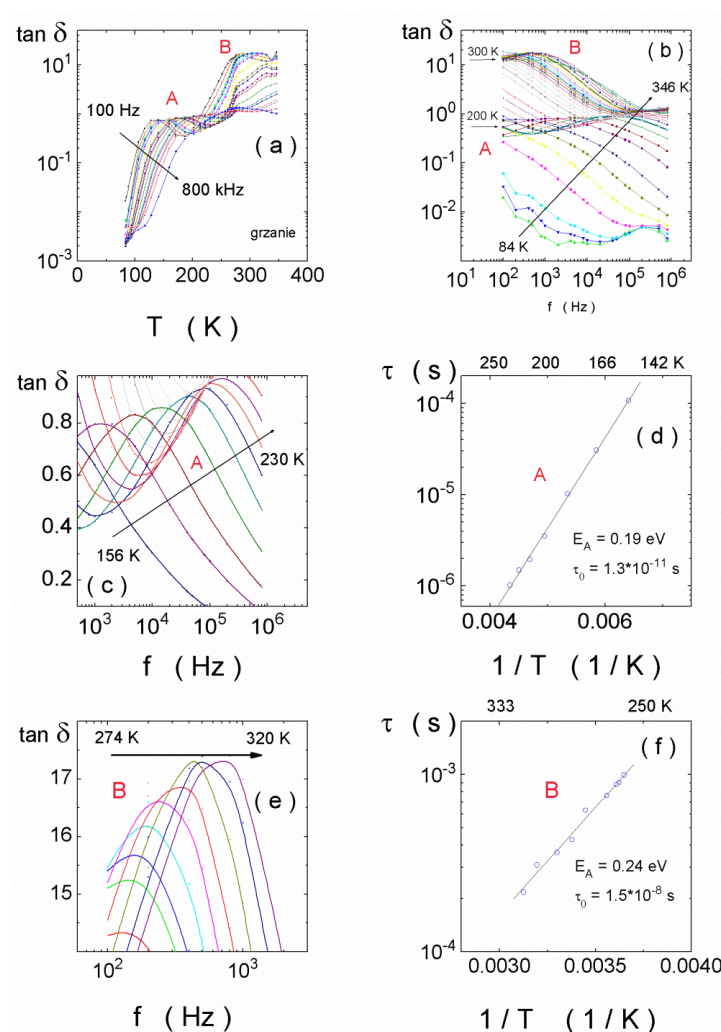
- zaobserwowanie przesuwania piku wraz ze wzrostem  $T$  lub  $f$  na wykresie  $M''$  lub  $\tan\delta$

- określenie współrzędnych (temperatury i częstotliwości) na wykresach  $M''(T,f)$  oraz  $\tan\delta(T,f)$
- wyznaczenie najbardziej prawdopodobnego czasu relaksacji zgodnie ze wzorem:
 
$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$
- przedstawienie wyznaczonych czasów relaksacji na wykresie w zależności od odwrotności temperatury (wykres typu Arrhenius'a)
- dopasowanie prawa Arrhenius'a w postaci  $\tau = \tau_0 \exp(E_A/kT)$  do punktów pomiarowych. Z równania wyznaczona zostaje wartości energii aktywacji  $E_A$  oraz charakterystyczny czas relaksacji  $\tau_0$ .

Otrzymane energie aktywacji procesu A są podobne i mieszczą się w granicy błędów. Otrzymane czasy relaksacji różnią się od siebie. Jednakże, należy pamiętać, że są one otrzymane z różnych reprezentacji.  $M''$  związany jest z relaksacją przy stałej indukcji dielektrycznej  $D$  i gęstości powierzchniowej. Z kolei współczynnik strat dielektrycznych  $\tan\delta$  jest miarą opóźnienia w czasie polaryzacji dielektryka w stosunku do zmian pola elektrycznego  $E$ . W związku z tym charakterystyczny czas  $\tau_0$ , uzyskany z reprezentacji  $M''$  oraz  $\tan\delta$  powinien być inny [90]. Na podstawie wartości  $\tau_0$  przypisaliśmy proces A przewodnictwu polaronowemu, czyli elektronom, których przeskoki pociągają za sobą odkształcenie sieci krystalicznej [92]. Z kolei Wykres 3e i 3f dla zależności  $\tan\delta$  pokazuje wyraźny pik związany z procesem B. Analiza piku wykazała, że proces relaksacyjny B cechuje się większą energią aktywacji oraz długim charakterystycznym czasem relaksacji. Nie wiem, jakie jest źródło występowania tego procesu relaksacyjnego. Przypisuję je przewodnictwu jonowemu, aczkolwiek z literatury wiadomo, że do tego rodzaju procesu potrzebna jest wysoka temperatura lub kinetyce domen [56]. Z drugiej strony, inna anomalia widoczna na wykresie 3a występuje w całym zakresie częstotliwości i nie przesuwają się wraz ze wzrostem temperatury. Taki efekt może wskazywać na strukturalną przemianę fazową. Niestety, wysokotemperaturowe badanie XRD, które potwierdziłyby ewentualne przemiany fazowe B-M-O, nie zostało wykonane dla tego związku. Dane z dopasowania prawa Arrhenius'a przedstawione są w Tabeli 5.

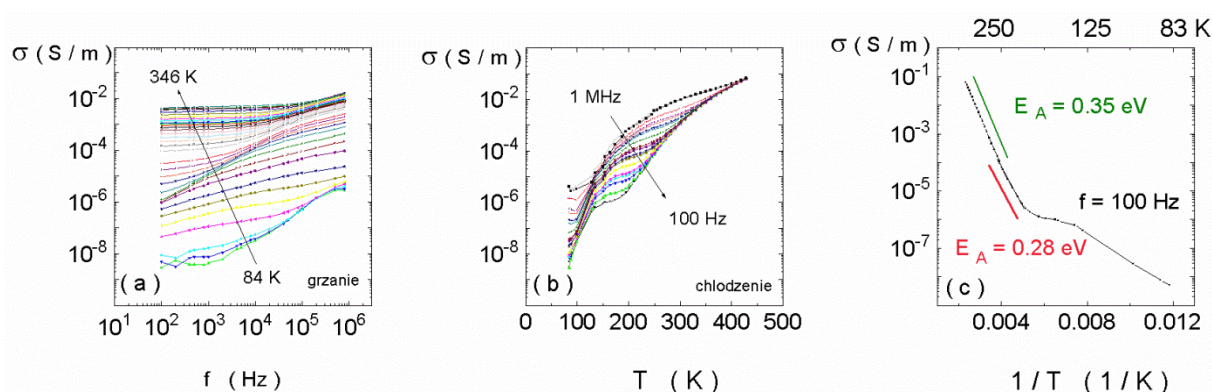
Tabela 5. Dane z dopasowania czasów relaksacji do prawa Arrhenius'a dla ceramiki B-M-O w oparciu o reprezentacje  $M''$  oraz  $\tan\delta$ : energia aktywacji  $E_A$  oraz charakterystyczny czas relaksacji  $\tau_0$ .

Ceramika B-M-O				
Proces relaksacyjny	reprezentacja	Zakres temperatur ( K )	$E_A$ ( eV )	$\tau_0$
<b>A</b>	$M''$	115 – 210	$0.20 \pm 0.02$	$1.8 \pm 0.1 \times 10^{-12}$
<b>A</b>	$\tan \delta$	156 – 230	$0.19 \pm 0.02$	$1.3 \pm 0.1 \times 10^{-11}$
<b>B</b>	$\tan \delta$	274 – 320	$0.24 \pm 0.02$	$1.5 \pm 0.1 \times 10^{-8}$



Wykres 3. Współczynnik strat dielektrycznych  $\tan\delta$  w zależności od temperatury  $T$  (a) oraz częstotliwości  $f$  (b). Powiększony obszar występowania procesu relaksacyjnego (c, e). Dopasowanie do prawa Arrhenius'a procesu A i B (d i f).

Wykres 4a przedstawia zależność przewodnictwa elektrycznego w funkcji częstotliwości  $f$   $\sigma(f)$ . W zakresie  $10^2$ – $10^4$  Hz widoczne jest „płaskie” ułożenie linii  $\sigma(f)$  świadczące o dominacji przewodnictwa stałoprądowego. Anomalia „typu schodkowego”, widoczna w całym zakresie  $f$ , związana jest z procesem relaksacyjnym. Ponadto dla zakresu temperatur 84–300 K przewodność elektryczna jest rzędu  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  S/m, co potwierdza półprzewodnikowe cechy badanego materiału [56]. Wykres 4b przedstawia porównawczy przebieg przewodnictwa w zależności od temperatury  $\sigma(T)$ . Wykres 4c przedstawia zależność przewodnictwa od odwrotności temperatury  $\sigma(T)^{-1}$  dla  $f = 100$  Hz. Energia aktywacji została wyznaczona dla dwóch przedziałów temperatur. Jedna z nich jest równa 0.35 eV w zakresie  $T = 425$ – $270$  K. Druga energia aktywacji w niższym zakresie temperatur wynosi 0.28 eV w zakresie  $T = 270$ – $204$  K.



Wykres 4 Zależność przewodnictwa elektrycznego  $\sigma$  w funkcji częstotliwości  $f$  (a) oraz temperatury  $T$  (b), Wyznaczenie energii aktywacji  $E_A$ , przedstawione na wykresie  $\sigma(1/T)$  (c).

## b) Dyskusja

Badanie XRD pokazały, że ceramika manganianu bizmutu nie hodowana pod ciśnieniem wykazuje fazę o strukturze silenitu oraz fazę rombowa [93].

Badania wykonane za pomocą spektroskopii dielektrycznej pokazały występowanie dwóch procesów relaksacyjnych. Proces relaksacyjny w niższym zakresie temperatur związany jest z mechanizmem polaronowym, który można przypisać zmianie wartościowości jonu manganu:  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + e^-$  [71, 92]. Drugi proces relaksacji - związany z dłuższym czasem charakterystycznym  $\tau_0$  - nie został jednoznacznie zidentyfikowany. Zaproponowałam powiązanie go z przewodnictwem jonowym albo z kinetyką domen. Chciałam nadmienić, że ceramika spiekana pod ciśnieniem, o strukturze perowskitu  $\text{BiMnO}_3$ , cechuje się występowaniem strukturalnej przemiany fazowej  $\sim 420$  K w grzaniu i 440 K w chłodzeniu



[68]. Występują one jednak poza zakresem pomiarów dielektrycznych przeprowadzonych poniżej 400 K.

W literaturze można znaleźć również informacje na temat przełączania rezystywnego, czyli znacznej zmiany oporu elektrycznego ceramiki B-M-O pod wpływem przyłożonego napięcia [69]. Dla ceramiki B-M-O przeprowadzono elektroformowanie w  $T = 700\text{--}800\text{ K}$ , która była około sto stopni niższa niż temperatura rozkładu manganianu bizmutu podawana jako  $\sim 870\text{ K}$  [94]. Problem przełączania rezystywnego jest opisany w literaturze [95]. Pokazano, że zwiększenie defektów sieci krystalicznej przyczynia się do perkolacji i możliwości przełączania rezystywnego. Jednak badana ceramika B-M-O jest materiałem niepolarnym o dużej niejednorodności chemicznej. W literaturze proponowano aby przełączanie rezystancyjne było sterowane przez zewnętrzne pole elektryczne prądu stałego dla w wysokich temperaturach. Stany ładunków  $\text{Mn}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  w oktaedrach i piramidach związane z przewodnictwem polaronowym  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + e^-$  zwiększają ruchliwość jonów tlenu i zapewniają warunki do tego efektu. Z drugiej strony występowanie jonów  $\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Mn}^{3+}$  powiązałam z procesem relaksacji przewodnictwa elektrycznego. Efekt ten wskazuje na wspólny przyczyny obu efektów.

### c) Podsumowanie

Półprzewodnikowa ceramika B-M-O tworzy samoistny kompozyt złożony ze struktur  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  oraz  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ . W badanym materiale zidentyfikowane zostały dwa procesy relaksacyjne tj.:

- niskotemperaturowa relaksacja dielektryczna, opisana parametrami  $E_A = 0.20\text{ eV}$  oraz  $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-12}\text{ s}$  związana jest z przewodnictwem polaronowym
- wysokotemperaturowa relaksacja dielektryczna opisana parametrami  $E_A = 0.24\text{ eV}$  oraz  $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-8}\text{ s}$ . Pochodzenie tej relaksacji nie zostało jednoznacznie określone
- wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego są nieco wyższe:  $E_A = 0.28\text{ eV}$  i  $0.35\text{ eV}$
- zmiana wartościowości jonów manganu i przeskoków nośników ładunku odgrywają rolę w przewodnictwie elektrycznym.

## **10.2. WPLYW DOMIESZKI BM NA PRZENIKALNOŚĆ DIELEKTRYCZNA PZT**

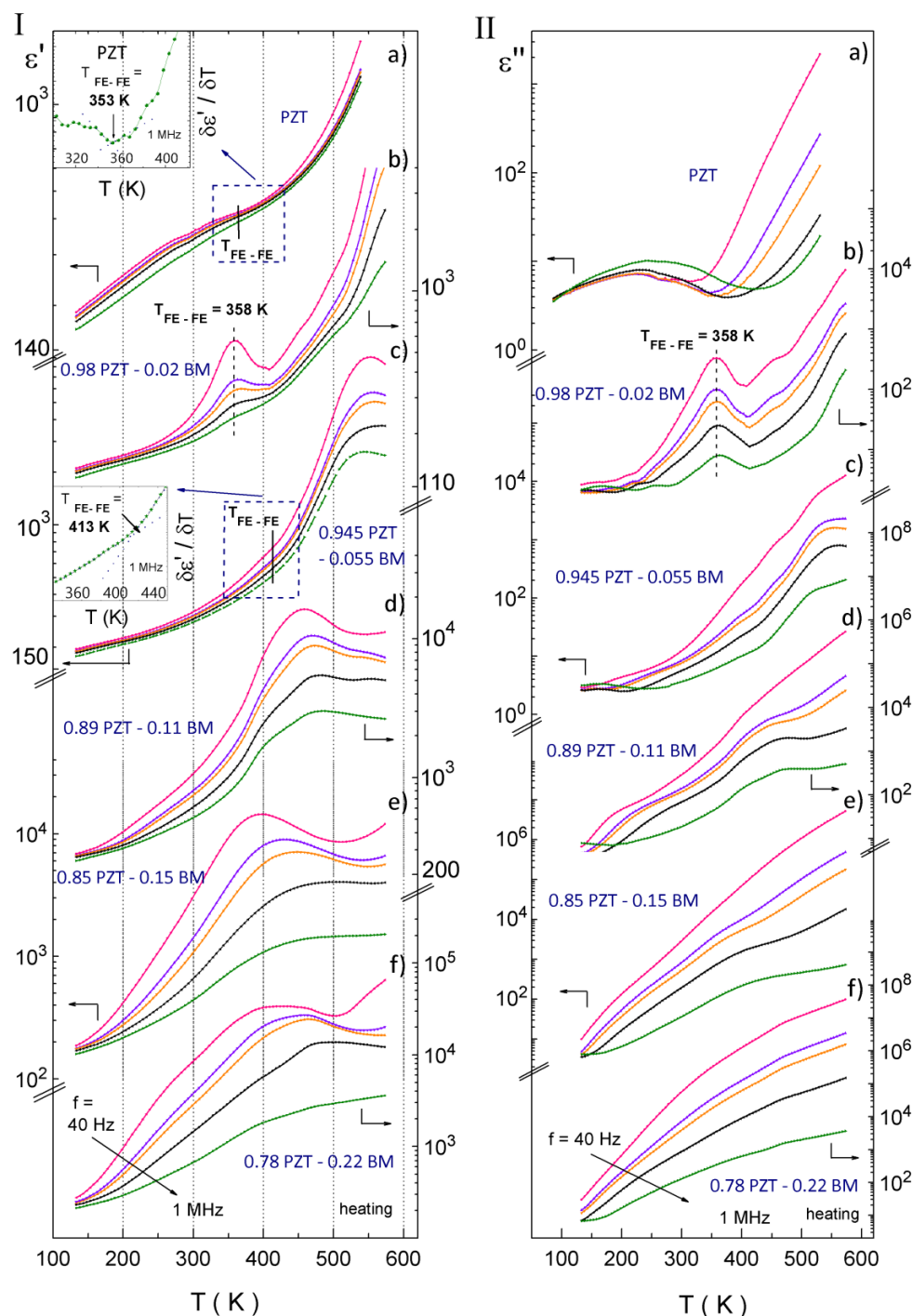
Jednym z problemów badawczych było rozpoznanie wpływu domieszki manganianu bizmutu na elektryczne właściwości PZT. Badania przeprowadziłam dla szeregu ceramiek:  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$ . Sprawdziłam w jaki sposób dalekozasięgowe uporządkowanie ferroelektryczne PZT ulega zmianie po wprowadzeniu niepolarnego BM oczekując, że zwiększony nieporządek strukturalny wpłynie na stabilność faz ferroelektrycznych oraz przewodnictwo elektryczne. Dzięki wykonanym badaniom zaproponowałam diagram fazowy ceramiek.

### **a) Spektroskopia dielektryczna**

Wykres 5II (prawa część wykresu) prezentuje zależność urojonej części przenikalności elektrycznej od temperatury  $\varepsilon''(T)$  dla  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00, 0.02, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$ . Wykres zależności  $\varepsilon''(T)$  otrzymany dla referencyjnej ceramiki PZT (wyk. 5IIa) wykazuje brak dyspersji poniżej temperatury pokojowej. Domieszka manganianu bizmutu poszerzyła zakres występowania dyspersji. Widoczna jest ona już powyżej  $\sim 200$  K dla ceramiki  $0.98\text{PZT}-0.02\text{BM}$  (wyk. 5IIb). Ponadto można zauważyć maksima pików w pobliżu  $T = 358$  K, których położenie nie zależy od temperatury. Efekt ten, na podstawie badań XRD, przypisałam wystąpieniu przemiany fazowej pomiędzy dwiema fazami ferroelektrycznymi o symetrii romboedrycznej (Rozdział VI). W przypadku ceramiki  $0.945\text{PZT}-0.055\text{BM}$ , dyspersja pojawia się powyżej  $150$  K (wyk. 5IIc). Ponadto w pobliżu  $T \sim 500$  K widoczne są maksima  $\varepsilon'(T)$ , których położenie przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości ze zmniejszoną amplitudą. Dla pozostałych składów czyli:  $0.11, 0.15$  oraz  $0.22$  BM, dyspersja obserwowana jest w całym zakresie temperatur (wyk. 5IId, 5IIe, 5IIIf). Ponadto dla ceramiki  $0.89\text{PZT}-0.11\text{BM}$  widoczna jest anomalia w pobliżu  $450$  K, która zostanie omówiona poniżej. Maksymalna wartość  $\varepsilon''$  rośnie wraz ze wzrostem domieszki BM od  $\sim 1.5 \times 10^4$  dla ceramiki  $0.98\text{PZT}-0.02\text{BM}$  do  $\sim 6 \times 10^7$  dla  $0.89\text{PZT}-0.22\text{BM}$ .

Wykres 5I (lewa część wykresu) prezentuje zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej od temperatury  $\varepsilon'(f)$  dla ceramiki  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00, 0.02, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$ . Na wykresie otrzymanym dla referencyjnej ceramiki PZT (wyk. 5Ia) zaznaczono temperaturę przemiany fazowej pomiędzy dwiema fazami FE o symetrii romboedrycznej  $R3c$  i  $R3m$ . Temperatura ta wynosi  $353$  K i pokrywa się z danymi literaturowymi [11, 80]. Odczyt tej temperatury był możliwy dzięki zastosowaniu obliczenia pochodnej  $\delta\varepsilon'/\delta T(T)$  (insert wyk. 5Ia). Dla ceramiki  $x = 0.02$  BM (wyk. 5Ib) obserwowana jest wyraźna anomalia związana

z przemianą fazową  $FE_{LT}$ – $FE_{HT}$  tak jak w referencyjnej próbce PZT. Domieszka manganianu bizmutu spowodowała jednak, że temperatura ta wzrosła o 5 K. Efekt ten pokrywa z wynikami badań XRD opisanymi w poprzedniej części Rozprawy (Rozdział VI).



Wykres 5. Rzeczywista  $\epsilon'(T)$  (I, lewa kolumna) oraz urojona  $\epsilon''(T)$  (II, prawa kolumna) część przenikalności elektrycznej w zależności od temperatury otrzymana dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00, 0.02, 0.055, 0.011, 0.15, 0.22$ . Zależności zostały pokazane dla  $f = 40 \text{ Hz}, 450 \text{ Hz}, 1100 \text{ Hz}, 12 \text{ kHz}$  i  $1 \text{ MHz}$  [79].

Dla ceramiki 0.945PZT–0.055BM widoczne jest słabe ugięcie linii wykresu w pobliżu 413 K, które zostało zidentyfikowane na insercie  $\delta\epsilon'/\delta T(T)$  (wyk. 5Ic). Ugięcie to jest również związane z przemianą fazową  $FE_{LT}$ – $FE_{HT}$  podobnie jak dla poprzednich składów. Dla ceramik z większą zawartością manganianu bizmutu nie obserwuje się anomalii  $\epsilon'$  w tym zakresie temperatur. W przypadku ceramik zawierających BM monotonicznie wzrastają wysokotemperaturowej wartości  $\epsilon'$ . Jest to widoczne dla  $T = 530$  K dla  $f = 1$  MHz; wartość  $\epsilon'$  rośnie od 1000 do  $\sim 3000$ . Wyjątek stanowi ceramika 0.85PZT–0.15BM, w której wartość  $\epsilon'$  wzrosła jedynie do  $\sim 1400$ . Ponadto w tabeli 6 przedstawione są maksymalne wartości  $\epsilon'$  dla 1 kHz oraz 1 MHz dla wszystkich badanych składów PZT–BM (tab. 6).

Tabela 6. Wartość maksymalnej rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'_{\max}$  oraz odpowiadająca jej temperatura  $T$  (dokładność  $\pm 0.5$  K) uzyskane dla  $f = 1$  kHz oraz 1 MHz dla ceramiki  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ . Gęstość ceramiki została oszacowana jako  $\rho = \text{mV}^{-1}$ . Błąd oszacowania gęstości był niższy niż  $\pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$ .

Skład x	Wykres	Gęstość ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$T(\epsilon'_{\max})$ (K) ( $f = 1$ kHz)	$\epsilon'_{\max}$ ( $f = 1$ kHz)	$T(\epsilon'_{\max})$ (K) ( $f = 1$ MHz)	$\epsilon'_{\max}$ ( $f = 1$ MHz)
0.00	8	7.2	621	19 800	621	13 100
0.01	8	7.3	612	26 250	613	19 700
0.02	8	7.1	604	11 650	607	8 840
0.03	8	7.2	603	9 400	606	6 750
0.04	8	7.2	590	8 640	595	6 000
0.05	8	7.0	578	7 880	583	5 300
0.055	5	6.6	553	5 000	538	2 600
0.11	5	7.2	470	8 800	-	-
0.15	5	7.0	441	7 100	-	-
0.22	5	7.0	461	24 000	-	-



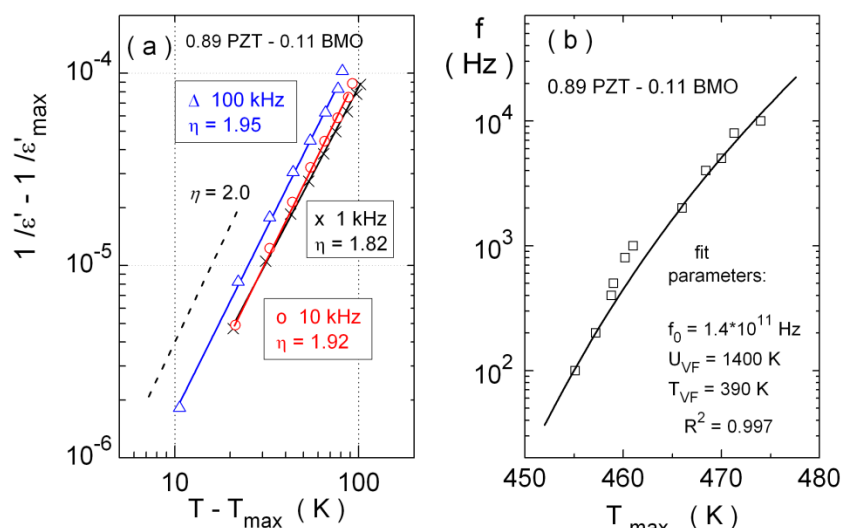
Na podstawie wykresu 5I wyróżniam dyspersję dla poszczególnych składów ceramiek:

- ceramika PZT wykazuje słabą dyspersję w zakresie temperatury od 120 do ~300 K (wyk. 5Ia). Przemiana fazowa zachodząca w 353 K nie wpływa znacząco na przebiegi  $\varepsilon'(T)$ .
- ceramika 0.98PZT–0.02BM dyspersja pojawia się powyżej 200 K (wyk. 5Ib). Anomalia w kształcie pików wywołana jest przemianą fazową  $FE_{LT}$ – $FE_{HT}$ .
- ceramika 0.945PZT–0.055BM pokazuje brak dyspersji w zakresie od 120 do ~250 K (wyk. 5Ic). Powyżej temperatury ~400 K pojawia się słaba dyspersja.
- ceramika 0.89PZT–0.11BM prezentuje dyspersję obserwowaną powyżej 120 K (wyk. 5Id). Ponadto na wykresie  $\varepsilon'(T)$  widoczny jest pik ~450 K, który zostanie omówiony w dalszej części rozprawy.
- dla ceramiek 0.85PZT–0.15BM oraz 0.78PZT–0.22BM (wyk. 5Ie oraz wyk. 5If) występuje słaba dyspersja poniżej temperatury pokojowej. Widać nieznaczną anomalię w przedziale ~360–500 K. Ponadto dyspersja rośnie silnie wraz ze wzrostem temperatury.

Szeroki pik  $\varepsilon'(T)$  oraz  $\varepsilon''(T)$ , zależny od temperatury i częstotliwości zarejestrowany dla ceramiki 0.89PZT–0.11BM w zakresie  $T \sim 400$ –500 K został zidentyfikowany w jednej z prac naszego zespołu badawczego [73]. Pik ten wykazywał cechy następujące:

- rozmyte maksimum  $\varepsilon'$
- przesuwanie się maksimum pików  $\varepsilon'$  w stronę wyższych  $T$  wraz ze wzrostem  $f$ , w tempie rzędu 5K na dekadę częstotliwości.

Nadmieniam, że pik ten występował w temperaturach niższych od temperatury przemiany fazowej FE-PE referencyjnej ceramiki PZT. Wymienione cechy były typowe dla relaksorów. W celu weryfikacji właściwości badanych związków zastosowałam uogólnione prawo CW (wzór 12) i wyznaczyłam wartość  $\eta$ , która determinuje właściwości relaksorowe bądź ferroelektryczne materiału. Dla ceramiki 0.89PZT–0.11BM otrzymano współczynnik  $\eta \approx 2$ , typowy dla relaksorów. Dodatkowo zależność VF potwierdza cechy relaksorowe badanej próbki. Wobec tego dopasowałam zależności  $f(T_{\max})$  do prawa VF i otrzymałam energię aktywacji  $U_{VF} = 1400$  K (wyk. 6). Oba otrzymane parametry potwierdziły cechy relaksorowe ceramiek 0.945PZT–0.055BM oraz 0.78PZT–0.22BM. Dla ceramiki 0.85PZT–0.15BM uzyskane wyniki dopasowania były niejednoznaczne (tab. 7). Uzyskane parametry z dopasowania zależności VF przedstawione są w tabeli 7.



Wykres 6. (a) Zależność  $(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max})(T - T_{\max})$  dla  $f = 1, 10$  i  $100$  kHz obrazująca spełnienie uogólnionego prawa Curie Weiss'a zdefiniowanego wzorem (10) dla ceramiki 0.89PZT–0.11BM. (b) Zależność  $f(T_{\max})$  uzyskana dla ceramiki dla ceramiki 0.89PZT–0.11BM prezentująca dopasowanie wzoru VF zgodnie z równaniem (14) [73<sup>§</sup>].

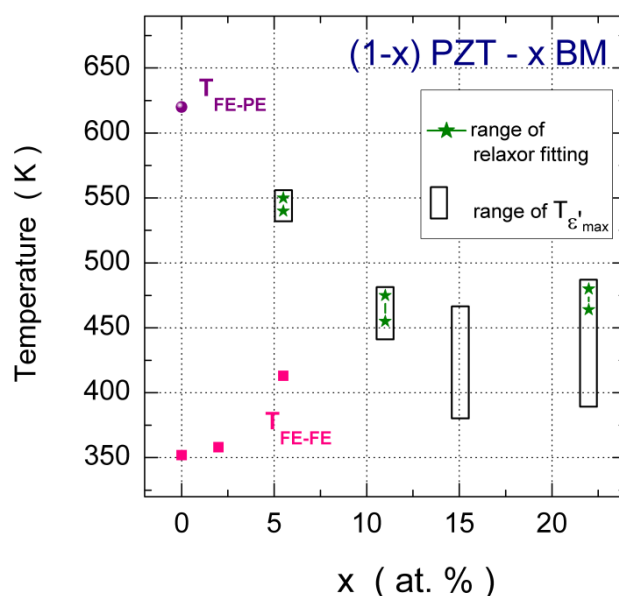
Tabela 7. Dane dopasowania z zależności VF zdefiniowanej we wzorze (14) uzyskane dla ceramik: 0.945PZT–0.055BM, 0.89PZT–0.11BM, 0.85PZT–0.15BM, 0.78PZT–0.22BM.

Ceramika	$f_0$ [ Hz ]	$U_{VF}$ [ K ]	$T_{VF}$ [ K ]	$R^2$	Zakres $T_{\max}$ [ K ]
0.945 PZT–0.055 BM	$1 \times 10^{10}$	1010	469	0.994	540–550
0.89 PZT–0.11 BM	$1.4 \times 10^{11}$	1400	390	0.997	460–477
0.85 PZT–0.15 BM	wyniki dopasowania nie były jednoznaczne				
0.78 PZT–0.22 BM	$6 \times 10^9$	1420	372	0.999	464–480

Wartość  $f_0$  otrzymana z dopasowanie do formuły VF zmieniała się w zakresie od  $10^9$  do  $10^{11}$  Hz dla poszczególnych ceramik. Otrzymany wynik porównany został z wynikami uzyskanymi przez inne zespoły badawcze. Dla klasycznego relaksora  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.71}\text{Ti}_{0.29})\text{O}_3$  domieszkowanego 2 at.% Bi otrzymana wartość  $f_0 = 1.6 \times 10^{13}$  Hz [53], dla ceramiki 0.7PMN–0.3PZ wykazującej zachowania typu szkła-dipolowego  $f_0 = 2.6 \times 10^{10}$  Hz [96] oraz dla  $(\text{Sr}_{0.6034}\text{Ce}_{0.0066}\text{Ba}_{0.39})\text{Nb}_2\text{O}_6$   $f_0 = 5.9 \times 10^6$  Hz [97]. W przypadku badanej ceramiki PZT–BM otrzymana wartość  $f_0$  wskazywała więc na cechy szkła dipolowego.

<sup>§</sup> Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: fit parameters: parametry dopasowania.

W oparciu o otrzymane wyniki, które pokazały, że wraz ze wzrostem domieszki BM niszczone jest uporządkowanie ferroelektryczne i indukowany zostaje stan relaksorowy zaproponowałam diagram fazowy ceramiki PZT–BM (wyk. 7). Diagram ten przedstawia wartość temperatury przemiany fazowej  $FE_{LT}$ – $FE_{HT}$ ,  $FE$ – $PE$ , zakresy występowania maksimum  $\epsilon'$  oraz zakres z dopasowywania prawa VF [79].

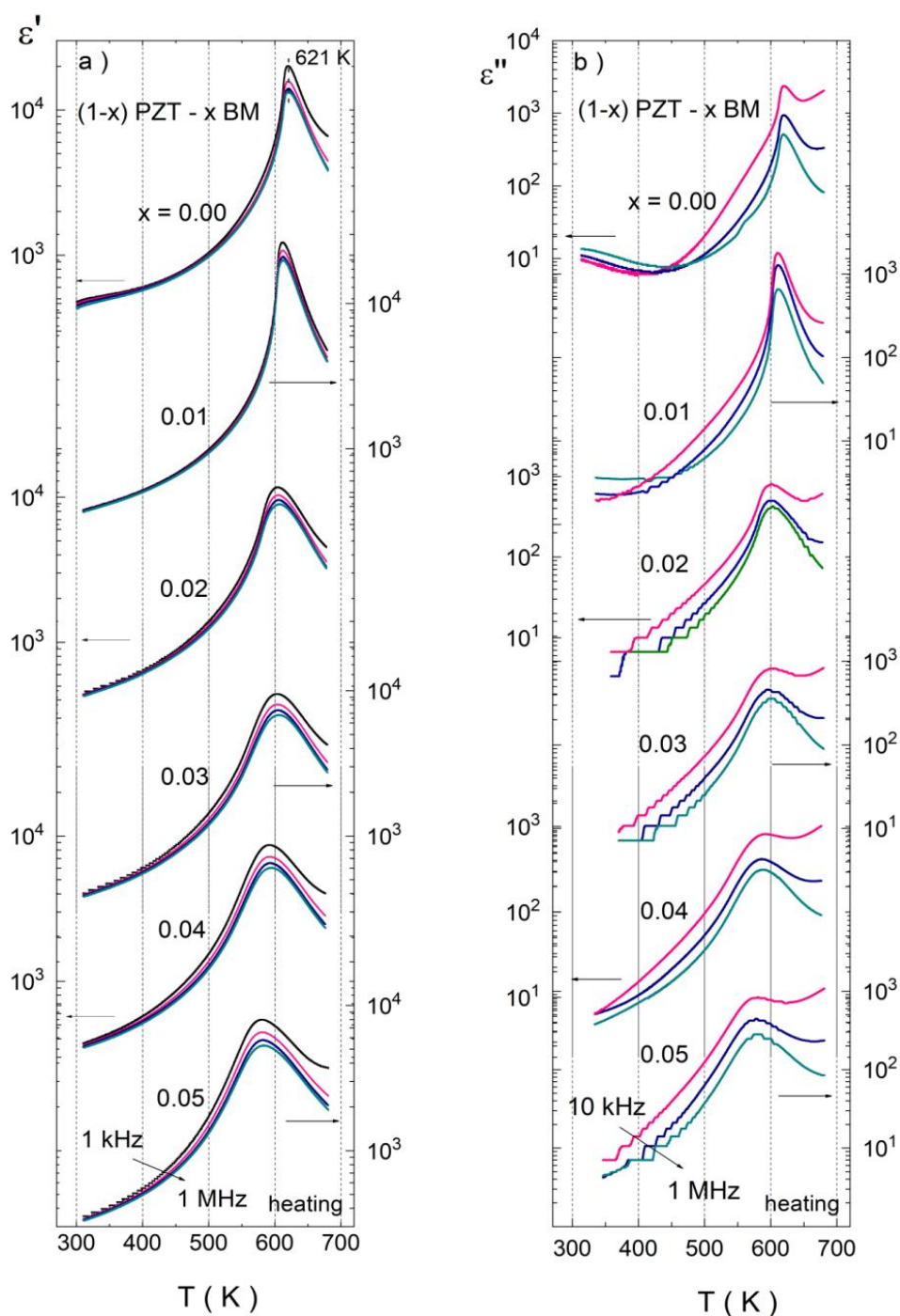


Wykres 7. Diagram fazowy otrzymany dla ceramiki  $(1-x)PZT-xBM$  gdzie  $x = 0.00, 0.02, 0.055, 0.011, 0.15, 0.22$ . Temperatura przemiany fazowej  $T_{FE-PE}$  (●) oraz  $T_{FE-FE}$  (■) była wyznaczona dla  $x = 2$  i  $5.5$  at.% BM. Zakres dopasowania  $T(\epsilon'_{max})$  związany z relaksorowym przejściem został oznaczony (\*-\*). Zakres temperatury występowania  $\epsilon'_{max}$  oznaczono (□) [79].

Otrzymane wyniki badań pokazały, że przejście fazowe  $FE$ – $PE$  czystego PZT, przekształcone zostało w relaksorowe przejście, widoczne jako szerokie, rozmyte maksimum  $\epsilon'(T)$ . W związku z tym, że dla ceramiki  $0.98PZT-0.02BM$  nie zaobserwowane zostało indukowanie stanu relaksorowego chciałam zaobserwować jak zmieni się temperatura przejść fazowych  $FE_{LT}$ – $FE_{HT}$  oraz  $FE$ – $PE$  dla niskich składów domieszki BM. W tym celu wytworzyłam i zbadałam następujące ceramiki  $(1-x)PZT-xBM$ ,  $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ .

Wykres 8 prezentuje zależność  $\epsilon'$  oraz  $\epsilon''$  ( $T$ ) dla  $(1-x)PZT-xBM$ , gdzie  $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ . Dla referencyjnej ceramiki PZT widoczny jest ostry pik związany z przejściem fazowym między fazą  $FE$  i  $PE$  (zaznaczoną kreskowaną linią pionową), w temperaturze  $T_C = 621$  K (Wyk. 8a). Przejście to rozmywa się dla ceramiki

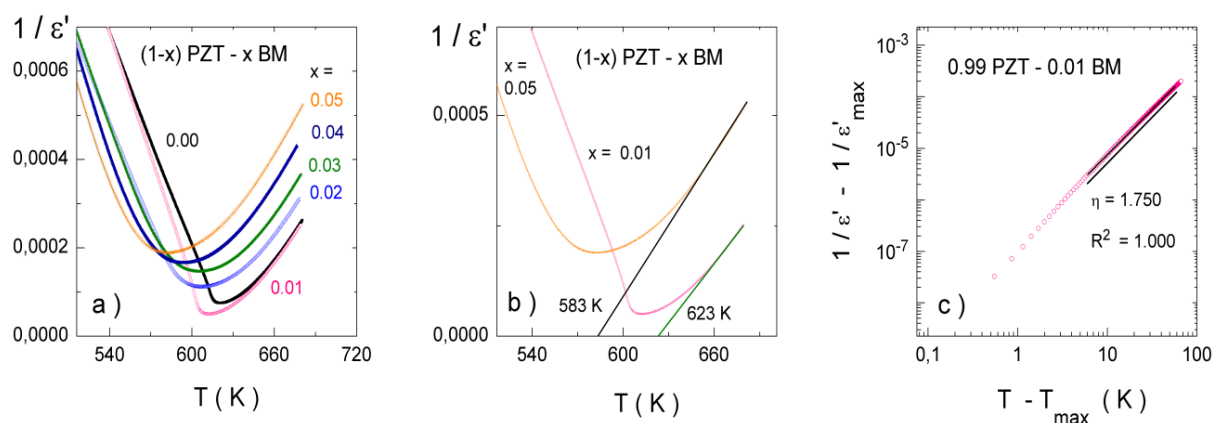
domieszkowanych BM. Temperatura przemiany fazowej obniża się jak również maksymalna wartość  $\epsilon'_{\max}$  maleje wraz ze wzrostem zawartości BM. Największą wartością  $\epsilon'_{\max}$  cechowała się ceramika 0.99PZT–0.01BM. Wartości zmian  $\epsilon'_{\max}$  dla wszystkich domieszkowanych ceramiek przedstawione są w zbiorczej tabeli 6.



Wykres 8. Rzeczywista  $\epsilon'(T)$  (a) oraz urojona  $\epsilon''(T)$  część przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury otrzymana dla ceramiek (1-x) PZT–xBM, gdzie:  $x = 0.00–0.05$ .

Wykres 8b przedstawia zależność  $\varepsilon''(T)$  dla  $f = 10$  kHz, 100 kHz oraz 1 MHz. Dla czystej ceramiki PZT również widoczny jest ostry pik, podobnie jak na wykresie  $\varepsilon'(T)$ . Wartości  $\varepsilon''$  zmieniały się od 300 do 650 dla  $f = 1$  MHz oraz od 800 do 2300 dla  $f = 1$  kHz. Badane próbki charakteryzowały się występowaniem dyspersji w całym zakresie temperatur. Schodkowa anomalia na wykresie powyżej 500 K związana była z niewystarczającą czułością analizatora impedancji.

W związku z tym, że badane ceramiki PZT–BM wykazywały odejście od klasycznego prawa CW, wyniki przedstawiłam w postaci  $1/\varepsilon'(T)$  (wyk. 9a, 9b). Otrzymane wykresy pokazały, że oszacowanie temperatury CW w sposób klasyczny, poprzez aproksymowanie zależności  $1/\varepsilon'(T)$ , jest niejednoznaczne. W związku z tym dopasowałam przebiegi przenikalności w zakresie  $\Delta T_{\text{fit}}$ , od  $T_1$  do  $T_2$  zgodnie ze wzorem uogólnionego prawa CW opisanego równaniem (12). Wartości  $\eta$  zostały określone na podstawie dopasowania na wykresie logarytmicznym  $(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_{\text{max}})$  od  $(T - T_{\text{max}})$  (wyk. 9c). Wartości  $\eta$  zmieniały się od 1.659 do 2.00 i są przedstawione w tabeli 8. Zgodność prawa CW otrzymana została dla zakresu temperaturowego i zakresu fazy FE  $T_1 = T(\varepsilon'_{\text{max}}) + 6$  K oraz  $T_2 = T(\varepsilon'_{\text{max}}) + 61$  K (wyjątek stanowiła ceramika 0.97PZT–0.03BM).



Wykres 9. Zależność przenikalności dielektrycznej otrzymana dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.05$  mierzona dla  $f = 1$  MHz. (a) Odwrotność przenikalności od temperatury  $1/\varepsilon'(T)$ . (b) Zależność  $1/\varepsilon'(T)$  obrazująca niejednoznaczne dopasowanie CW dla ceramiek 0.99PZT–0.01BM oraz 0.95PZT–0.05BM. (c) Zależność log-log  $(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_{\text{max}})$  od  $(T - T_{\text{max}})$ , dla 0.99PZT–0.01BM pokazujące dopasowanie uogólnionego doprawa CW.

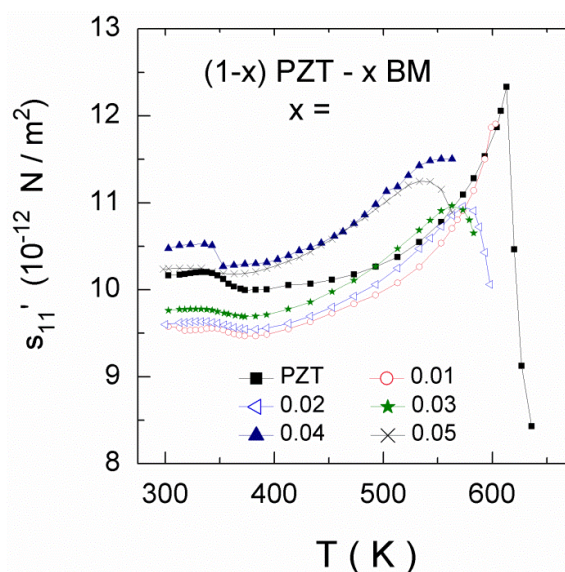
Tabela 8. Dane otrzymane z dopasowanie prawa CW otrzymane dla ceramiek (1-x)PZT-xBM. Symbole użyte w tabeli oznaczają: x – koncentracja,  $\eta$  – parametr rozmycia,  $R^2$  – jakość dopasowania,  $T(\epsilon'_{\max})$  – temperatura przy której występuje maksimum  $\epsilon$ ,  $\Delta T_{\text{fit}} = T_1 - T_2$  – zakres temperatur wybrany do fitowania zależności  $(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max})$  od  $(T - T_{\max})$ .

x	$T(\epsilon'_{\max})$ (K)	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$\eta$	$R^2$
0.00	620.7	627	682	$1.659 \pm 0.002$	0.9997
0.01	612.3	618	673	$1.750 \pm 0.000$	1.0000
0.02	607.6	614	669	$1.687 \pm 0.004$	0.9990
0.03	608.6	619	670	$2.00 \pm 0.004$	0.9992
0.04	594.7	601	656	$1.835 \pm 0.001$	0.9999
0.05	584.1	590	645	$1.703 \pm 0.005$	0.9986

Dane zaprezentowane na wykresie 8 nie wykazały obecności ostrych anomalii związanych z przejściem pomiędzy dwiema fazami FE. W związku z powyższym oparłam się na wynikach uzyskanych z pomiarów piezoaktywności. Reprezentacja  $s'_{11}(T)$  jest bowiem metodą czułą na przebudowę struktury występującą podczas występowania przemian fazowych w próbce. Wykres 10 przedstawia zależność rzeczywistej części sprężystości w zależności od temperatury  $s'_{11}(T)$  wyznaczoną dla (1-x)PZT-xBM, gdzie  $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ .

Zależność  $s'_{11}(T)$  pokazuje dwie anomalie dla wszystkich składów: jedną w pobliżu  $\sim 350$  K, drugą powyżej  $\sim 540$  K. Niskotemperaturowa anomalia związana jest z przejściem fazowym FE-FE. Maksimum tego pik jest widoczne jedynie dla  $x = 0.00$  oraz  $0.04$ . Dla pozostałych składów widoczna jest rozmyta anomalia typu schodkowego. Wysokotemperaturowa anomalia związana jest z przejściem fazowym FE-PE. Ostry pik widoczny jest dla czystego PZT. Dla próbek domieszkowanych pik ten jest rozmyty. Efekt taki świadczy o stopniowej transformacji fazy FE do fazy PE. Warto nadmienić, że dla próbek  $x = 0.00, 0.02, 0.03$  oraz  $0.05$  aktywność piezoelektryczna była rejestrowana powyżej maksimum tego pik (szczegóły w rozdziale X10.4).



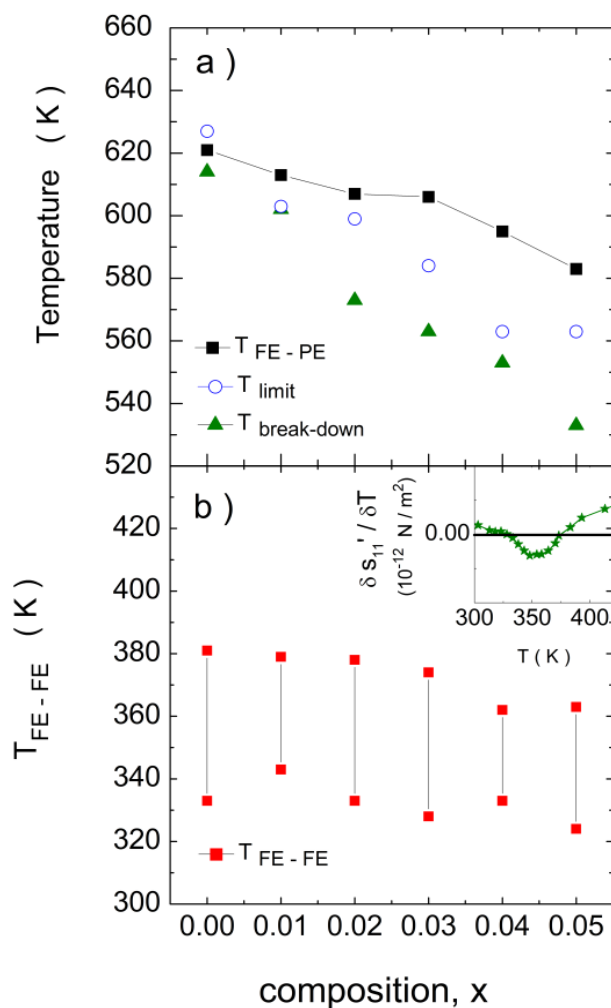


Wykres 10. Zależność rzeczywistej części sprężystości od temperatury  $s'_{11}(T)$  dla ceramiki  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.05$ .

W oparciu o zależność  $s'_{11}(T)$  wnioskuję, że ceramiki PZT–BM wykazały rozmyte przejścia fazowe pomiędzy fazą  $\text{FE}_{\text{LT}}-\text{FE}_{\text{HT}}$  oraz  $\text{FE}-\text{PE}$  (czyli  $\text{FE}_{\text{HT}}-\text{PE}$ ). Mając na celu wykazanie w jaki sposób przemiana ta przebiega wraz z zawartością manganianu bizmutu w próbce wykonałam diagram fazowy dla niskich koncentracji domieszki BM.

Wykres 11a przedstawia zestawienie temperatur przejścia fazowego FE do PE otrzymane z reprezentacji  $\epsilon'(T)$  i  $s'_{11}(T)$ . Wartość  $T_{\text{FE-PE}}$  wyznaczyłam z maksimum pików na wykresie  $\epsilon'(T)$ , dla  $f = 1 \text{ MHz}$  (wyk. 8 oraz tab. 6). Temperatura  $T_{\text{FE-PE}}$  obniżała się wraz ze wzrostem BM w próbce. Przejście fazowe FE-PE było rozmyte ze względu na lokalne fluktuacje składu chemicznego oraz występowanie fazy o różnych symetriach w ceramice PZT w tym zakresie temperatur [80]. W związku z tym, temperatura przejścia fazowego, wyznaczona z zależności  $\epsilon'(T)$ , przedstawia "średnią" wartość  $T_{\text{FE-PE}}$ . Z tego powodu, zestawiałam temperaturę  $T_{\text{FE-PE}}$  z temperaturami, które wyznaczyłam przy użyciu reprezentacji  $s'_{11}(T)$ . Amplituda  $s'_{11}(T)$  otrzymana z pomiarów piezoelektrycznych zależała od względnej objętości regionów FE i PE, które wiążą się ze złamaniem oddziaływania dalekiego zasięgu. Maksimum pików  $s'_{11}(T)$  oznaczyłam jako  $T_{\text{break-down}}$ , które związane jest z przejściem z fazy FE występującej w całej próbce do stanu pojawienia się niepolarnych obszarów PE w matrycy FE. Gdy temperatura wzrastała matryca fazy FE przekształcała się w obszary polarne, które ostatecznie zniknęły. Wraz ze wzrostem temperatury piezoaktywność była cały czas rejestrowana aż do osiągnięcia  $T_{\text{limit}}$ , dla której całkowicie zniknęła. Dla ceramiki 0.99PZT–0.01BM temperatura  $T_{\text{break-down}}$  oraz  $T_{\text{limit}}$ , pokrywają się ze sobą.  $T_{\text{limit}}$  osiąga większe wartości niż  $T_{\text{break-down}}$  dla

domieszkowanych próbek. Można zauważyć wspólną tendencję dla wszystkich otrzymanych temperatur przejścia fazowego: wraz ze wzrostem BM w próbce, temperatury te maleją. Wzrost koncentracji domieszki Bi i Mn niszczy zatem uporządkowanie ferroelektryczne. Należy zauważyć, że dla temperatury wyższej niż  $T_C$ , w próbach nadal występują obszary polarne w matrycy paraelektrycznej, które oddziałują i dają odpowiedź piezoelektryczną [98, 99].



Wykres 11. Wykres fazowy uzyskany dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ , gdzie  $x = 0.00-0.05$  próbek. (a) ■ – ■ oznacza „średnią” wartość temperatury przemiany fazowej  $T_{\text{FE-PE}}$  uzyskanej z zależności  $\varepsilon'(T)$  dla  $f = 1 \text{ MHz}$ ; ○ – oznacza temperaturę  $T_{\text{limit}}$ , przy której zanikła piezoaktywność; ▲ – oznacza temperaturę,  $T_{\text{break-down}}$ , przy której następuje zanik uporządkowania dalekiego zasięgu uzyskaną z zależności  $s'_{11}(T)$ . (b) ■ – ■ oznacza temperaturę przemiany fazowej  $T_{\text{FE-FE}}$ , określoną za pomocą pochodnej  $\partial s'_{11} / \partial T$  pokazaną na insercie.



Wykres 11b przedstawia zmiany temperatury fazowej  $T_{\text{FE-FE}}$  pomiędzy dwiema fazami  $\text{FE}_{\text{LT}}\text{--}\text{FE}_{\text{HT}}$  otrzymanymi z reprezentacji  $s'_{11}(\text{T})$ . Otrzymane wyniki pokazują duże rozmycie tej przemiany. Wyznaczenie wartości temperatury przemiany bezpośrednio z zależności  $s'_{11}(\text{T})$  było trudne dla niektórych ceramiek (wyk 10). Precyzyjne określenie  $T_{\text{FE-FE}}$  było jednak możliwe poprzez policzenie pochodnej  $\partial s'_{11}/\partial T$  (insert na wykresie 11b). Zastosowaliśmy warunek  $\partial s'_{11}/\partial T = 0$ , który odpowiada lokalnemu minimum oraz maksimum na wykresie  $s'_{11}(\text{T})$  tzn. ogranicza zakres temperatury, w którym następuje silna przebudowa struktury krystalicznej.

#### b) Dyskusja

Szeroki, rozmyty pik zależności  $\varepsilon'(\text{T})$ , wykazujący znaczną dyspersję, występował dla tych ceramiek  $(1-x)\text{PZT}\text{--}x\text{BM}$ , w których  $x > 0.05$  (wyk. 5I). Analizując wyniki, należało zakwalifikować i analizować przejście fazowe, które związane było z tą anomalią. Przejście to wykazywało cechę charakterystyczną dla relaksorów, czyli przesuwanie się maksimum pików w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości. Anomalia występująca w zakresie 540–550 K dla ceramiki 0.945PZT–0.055 BM charakteryzowała się występowaniem dużej dyspersji  $\varepsilon'_{\text{max}}(\text{T})$  (wyk. 5Ic). Takie znaczące przesunięcie temperatury przemiany fazowej o  $\sim 100$  K (dla czystego PZT wyznaczono  $T_{\text{C}} = 621$  K) można porównać do przesunięcia  $T_{\text{PE-FE}}$  w zakresie od 636 K do 565 K, podanego w literaturze dla  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  [100]. Z drugiej strony zbyt niskie wartości przenikalności dielektrycznej rzędu,  $\sim 10^4$ , były zbyt niskie przynajmniej o jeden rząd wielkości w porównaniu do klasycznych relaksorów, np. referowanych dla PMN-PT, w którym wartość  $\varepsilon'_{\text{max}}(\text{T})$  wynosiła  $160 \times 10^3$  [101]. Jednakże zastosowanie prawa VF oraz uogólnionego prawa CW do potwierdziło cechy relaksorowe materiałów 0.945PZT–0.055BM, 0.89PZT–0.11BM oraz 0.78PZT–0.22BM. Otrzymane parametry z dopasowania obu praw dla ceramiki 0.85PZT–0.15BM nie były jednoznaczne. Reprezentacja  $\varepsilon''(\text{T})$  również odzwierciedlała opisywane anomalie dla badanych próbek.

Co więcej, w przypadku ceramiek 0.85PZT–0.15BM oraz 0.78PZT–0.22BM piki  $\varepsilon'(\text{T})$  występowały w szerokim zakresie temperatur od 400 do 500 K z przesunięciem od  $\sim 25$  K do  $\sim 30$  K na dekadę częstotliwości. Efekt ten może wiązać się z superpozycją procesów relaksorowych oraz wywołanych termicznie innych procesów relaksacyjnych [73]. Wykonana analiza pozwalała zatem odseparować cechy związane ze stanem relaksora od innych

efektów. Problem ten zostanie omówiony w dalszej części rozprawy doktorskiej (Rozdział X10.3)

Z kolei przejście fazowe  $FE_{LT}-FE_{HT}$  było słabo widoczne w reprezentacji  $\varepsilon^*(T)$ . Dopiero przedstawienie danych w reprezentacji  $s_{11}^*(T)$  pozwoliło określić temperaturę tej przemiany dla badanych związków. Wyjątek stanowiła ceramika 0.98PZT–0.02BM, dla której na wykresie 5I oraz 5 II przemiana  $FE_{LT}-FE_{HT}$  jest bardzo dobrze rozróżnialna, w przeciwieństwie do wykresu 8. Różnica ta wynika z technologii zastosowanej dla tej ceramiki. Ceramika, której wynik zaprezentowany jest na wykresie 5 była spieczona jako pierwsza. Później wytworzyłam ponownie ceramiki dla niskich składów domieszki (seria  $x = 0.01-0.05$ ). W celu dokładniejszej analizy procesów relaksorowych wykonano ponowne spiekanie uzyskując ceramik. Wyniki ich badań przedstawiłam na wykresie 8.

Chciałam zaznaczyć, że otrzymane diagramy fazowe (wyk. 7 i wyk. 11), wyznaczone dla niskich i wysokich koncentracji BM w matrycy PZT, uznaję za największe osiągnięcie niniejszej rozprawy doktorskiej.

### c) Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że:

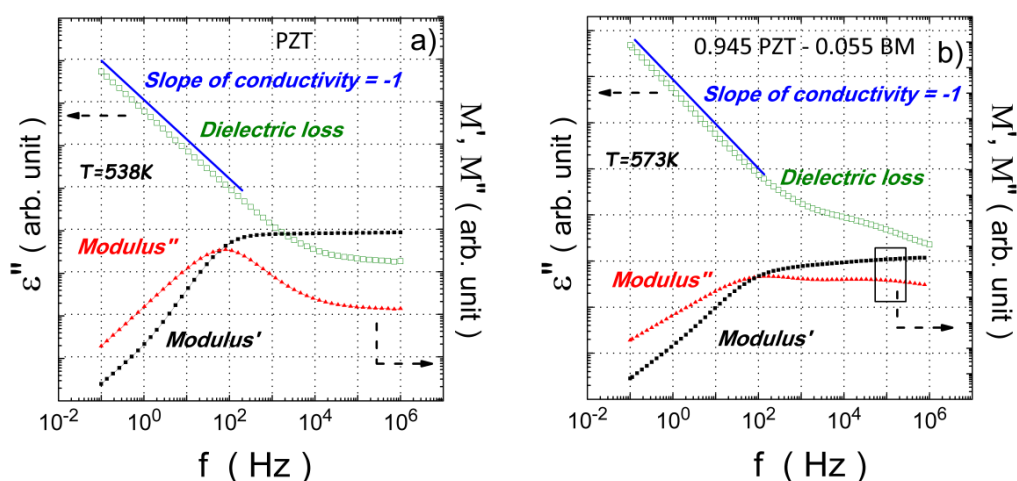
- dla niskich koncentracji przemiana fazowa  $T_{FE-PE}$  jest rozmyta ze względu na lokalne fluktuacje składu chemicznego i obniża się wraz ze wzrostem BM w próbce
- wzrost zawartości domieszki Bi i Mn niszczy uporządkowanie ferroelektryczne
- przejście fazowe FE-PE, pochodzące od czystego PZT, przekształca się w stan relaksorowy dla ceramik  $(1-x)PZT-xBM$ ,  $x = 0.055, 0.11, 0.22$  (diagram fazowy, wyk. 7).
- wraz ze wzrostem temperatury dla niskich koncentracji domieszki faza FE przekształca się w obszary polarne w fazie paraelektrycznej, które oddziałują i nadal dają odpowiedź piezoelektryczną (diagram fazowy, wyk. 11), powyżej „średniej” temperatury przemiany FE–PE, wyznaczonej w sposób klasyczny z położenia piku  $\varepsilon'(T)$ .

### 10.3. WPŁYW DOMIESZKI BM NA PROCESY RELAKSACYJNE W CERAMICE PZT

Wyniki wstępnej analizy zależności przenikalności elektrycznej sugerowały nakładanie się kilku efektów wywołanych domieszką BM wprowadzoną do PZT. Występowanie dyspersji oraz poszerzenie pików  $\epsilon'(T)$  i  $\epsilon''(T)$  zaobserwowano w przypadku ceramiek 0.85PZT–0.15BM oraz 0.78PZT–0.22BM. Analiza  $M'$  oraz  $M''$  przeprowadzona została dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0, 0.02, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$ . Reprezentacja modułu elektrycznego pozwoliła rozróżnić procesy relaksacyjne i określić ich mechanizmy, które „ukryte były w reprezentacji  $\epsilon^*(T)$ ”. Wiązały się one superpozycją procesu związanego ze stanem relaksora oraz procesów relaksacyjnych przewodnictwa elektrycznego. Zastosowałam model HN, który był narzędziem, aby wydobyć wszystkie informacje przysłonięte przez składową przewodnictwa w przenikalności elektrycznej. Wyniki tych analiz są przedstawione poniżej.

#### a) Spektroskopia dielektryczna

Wykres 12 przedstawia przykładowe porównanie urojonej części przenikalności elektrycznej  $\epsilon''$ , rzeczywistej  $M'$  oraz urojonej  $M''$  części modułu elektrycznego w zależności od częstotliwości  $f$ , zmierzone w temperaturze  $T = 573\text{ K}$  dla referencyjnej ceramiki PZT (wyk. 12a) oraz dla ceramiki 0.945PZT–0.055BM (wyk. 12b).



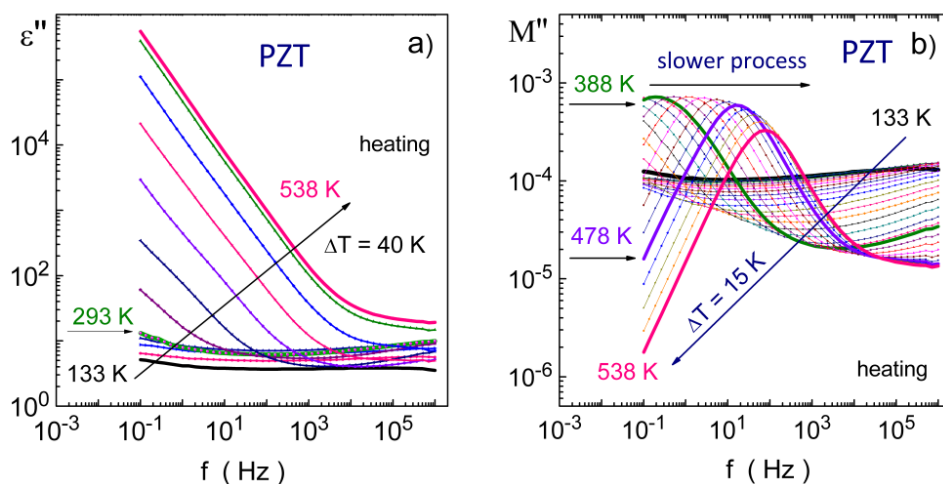
Wykres 12 Rzeczywista  $M'$ , urojona część  $M''$  modułu elektrycznego oraz straty dielektryczne  $\epsilon''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymane dla PZT (a) i dla 0.945PZT–0.055BM (b) [79]\*\*.

\*\* Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: Slope of conductivity – nachylenie przewodnictwa elektrycznego, Dielectric losses – straty dielektryczne  $\epsilon''$ , Modulus – moduł, arb. unit – jednostka arbitralna.

Dla czystej ceramiki PZT krzywa strat dielektrycznych w zakresie niskich częstotliwości ( $f < 10^3$  Hz) cechuje się nachyleniem równym  $-1$  (niebieska linia na wykresie 12a). Przedstawienie tych samych danych w reprezentacji  $M''$  poskutkowało pojawieniem się pików  $M''(f)$  pochodzącego od strat dielektrycznych związanych z przewodnictwem  $\varepsilon'' \sim \sigma f^{-1}$ . Wykres  $M'(f)$  przecina się w maksimum  $M''(f)$  w pobliżu  $f \approx 10^2$  Hz. Takie zachowanie jest charakterystyczne dla procesów relaksacyjnych związanych z przewodnictwem elektrycznym [102, 103]. W rezultacie niskoczęstotliwościowy („wolny”) pik  $M''$  został przypisany do przewodnictwa elektrycznego. Ten wolny proces relaksacyjny występuje zarówno dla czystej ceramiki PZT oraz dla ceramik z domieszką BM.

Wykres 12b przedstawia dane uzyskane dla ceramiki 0.945PZT–0.055BM. Zależność  $M''(f)$  pokazuje występowanie dwóch pików związanych z procesami relaksacyjnymi. Pierwszy, wolny proces relaksacyjny związany jest z przewodnictwem, tak jak w przypadku referencyjnej ceramiki PZT. Drugi proces relaksacyjny widoczny jest tylko jako wypukłość występująca powyżej  $f > 10^4$  Hz na wykresach reprezentacji  $\varepsilon''(T)$ . W przypadku reprezentacji  $M''(f)$  relaksacja ta jest lepiej widzialna w zakresie  $f \approx 10^4$ – $10^5$  Hz. Ten wysokoczęstotliwościowy proces nazwany został „szybką” relaksacją.

Wykres 13a, 13b obrazuje zależność strat dielektrycznych  $\varepsilon''(f)$  oraz modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości dla referencyjnej ceramiki PZT.



Wykres 13. Straty dielektryczne w zależności od częstotliwości  $\varepsilon''(f)$  (a) oraz urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości (b) otrzymane dla ceramiki PZT [79]\*.

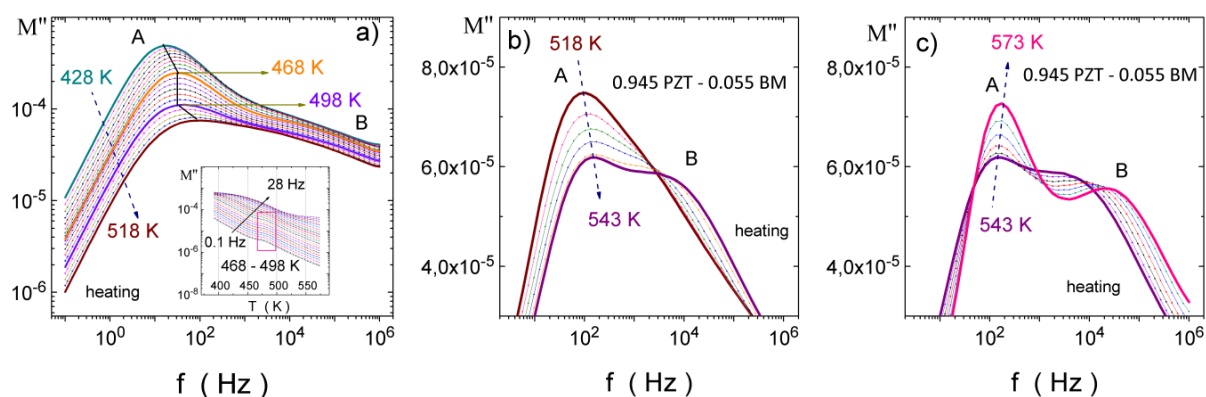
Kolejne linie wykresu zostały przedstawione z krokiem co 40 K oraz 15 K. Zależność  $\varepsilon''(f)$  pokazuje, że krzywa strat dielektrycznych cechuje się nachyleniem równym  $-1$  w zakresie

\* Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: heating – grzanie, slower process – wolny proces relaksacyjny.

temperatur powyżej 300 K. Cecha ta wskazuje na wpływ przewodnictwa elektrycznego. Ponadto na wykresie 13b widoczne są maksima pików  $M''(f)$  w zakresie 338–538 K przesuwające się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury. Efekt ten wskazuje na występowanie procesu relaksacyjnego w próbce związanego z przewodnictwem.

Wykres 14 obrazuje zależność modułu elektrycznego od częstotliwości  $M''(f)$  otrzymaną dla ceramiki 0.945PZT–0.055BM. Zostały rozpoznane dwa procesy relaksacyjne oznaczone literami A i B występujące w przedziale 428–573 K. Ze względu na konieczność szczegółowej analizy zmian w przebiegach  $M''(f)$ , dane zostały przedstawione dla trzech przedziałów temperaturowych: 428–518 K (a), 518–543 K (b) oraz 543–574 K (c).

Wykres 14a przedstawia  $M''(f)$  w zakresie 428–518 K, ze zmniejszającą się amplitudą podczas wzrostu temperatury. Początkowo wraz ze wzrostem temperatury maksima pików przesuwają się nieznacznie w stronę wyższych częstotliwości (A na wyk. 14a). Taka tendencja świadczy, że możemy spodziewać się procesu relaksacyjnego w tym zakresie temperatur. Pik „A” przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrastającą temperaturą w zakresie 498–573 K (wyk. 14a, 14b, 14c). Ponadto na wykresie widoczne są również maksima  $M''(f)$ , których położenie nie zależy od temperatury przekroczeniu 468 K. Takie zachowanie może wskazywać na strukturalną przemianę fazową. Przeprowadzone badania XRD wykluczyły jednak występowanie strukturalnej przemiany fazowej w tym zakresie temperatur. Maksima  $M''(f)$  powracają do poprzedniej tendencji po przekroczeniu 498 K (B).



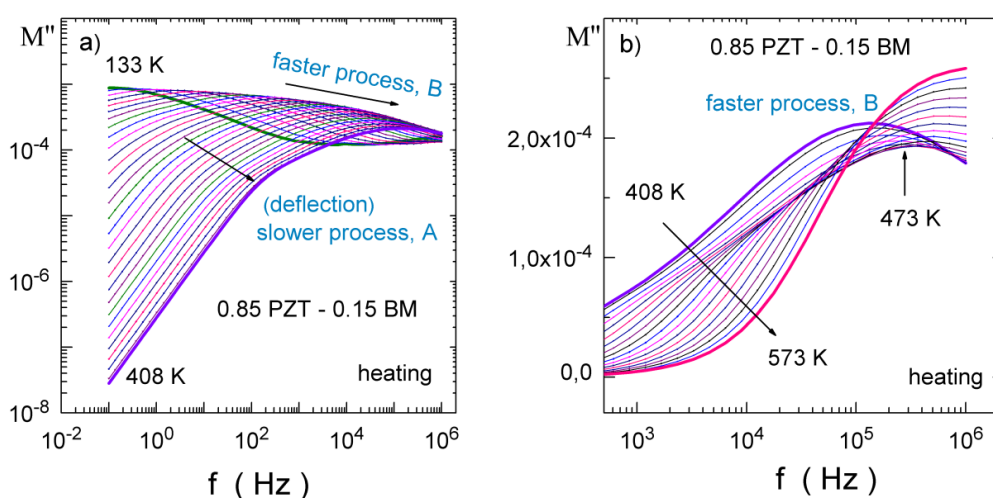
Wykres 14. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymana dla ceramiki 0.945PZT–0.055BM.  $M''(f)$  jest przedstawiona dla trzech przedziałów temperaturowych: (a) 428–518 K; (b) 518–543 K oraz (c) 543–574 K. Symbol oznaczony literą A oznacza „wolny”, a literą B „szybki” proces relaksacyjny.  $M''(T)$  w zależności od temperatury została przedstawiona na insercie wykresu 14a w celu lepszego zobrazowania piku B [79]\*.

\* Przedstawiona na wykresie nazwa oznacza: heating – grzanie.

Pik dla wyższych częstotliwości oznaczony literą „B” wykazuje niewielką amplitudę i jest trudniejszy do rozróżnienia w zakresie 428-518 K. Jest on wyraźniejszy na wykresie  $M''(T)$  (insert 14a). Ponadto pik B można rozpoznać w wyższych temperaturach (Wykres 14b), a staje się on wyraźnie identyfikowalny dla  $T > 543$  K (Wykres 14c).

Pik oznaczony literą A wiąże się z niskoczęstotliwościowym procesem relaksacyjnym zachodzącym w próbce. Z kolei B przypisujemy wysokoczęstotliwościowemu procesowi relaksacyjnemu.

Wykres 15a i 15b prezentuje zależność modułu elektrycznego w zależności od częstotliwości  $M''(f)$  dla ceramiki 0.85PZT–0.15BM dla dwóch przedziałów temperaturowych: 133 – 408 K oraz 408 – 573 K z krokiem  $\Delta T$  co 15 K. Wybrano dwie różne skale wertykalne, aby lepiej pokazać termiczną ewolucję intensywności procesów relaksacyjnych. Szybszy proces dominuje w widmie  $M''(f)$ . Należy zauważyć, że wolniejszy proces relaksacji jest widoczny jako ugięcie krzywej  $M''(f)$  dla  $T > 300$  K (wyk. 15a). Niemonotoniczna zmiana amplitudy, z minimalną wartością 473 K, występuje dla szybszego procesu, gdy temperatura wzrasta powyżej 408 K (wyk 15b).



Wykres 15. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymana dla ceramiki 0.85PZT–0.15BM. (a) Zależność  $M''(f)$  dla przedziału temperaturowego 133–408 K.

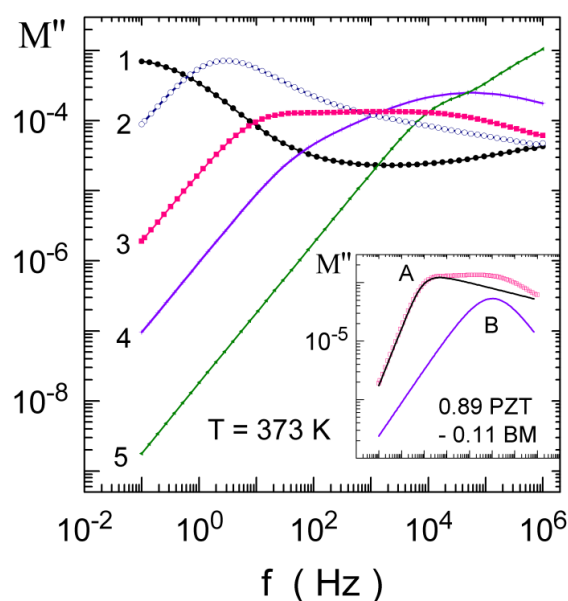
Zastosowana skala log–log została użyta w celu lepszego zobrazowania wolnego procesu relaksacyjnego A, (b) Szybki proces relaksacyjny, B, występujący w zakresie 408–573 K przedstawiony jest w skali logarytmiczno-liniowej [79]\*.

\* Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: faster process – szybki proces relaksacyjny, deflection – ugięcie, slower process – wolny proces relaksacyjny, heating – grzanie.



Wykres 16 obrazuje zależność modułu elektrycznego w zależności od częstotliwości  $M''(f)$  dla ceramiek 0.945PZT–0.055BM, 0.89PZT–0.11BM, 0.85PZT–0.15BM oraz referencyjnych ceramiek PZT i BM otrzymane dla temperaturze 373 K. Na wykresie możemy zaobserwować, że maksima procesów relaksacyjnych przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem domieszki manganianu bizmutu w próbce. Ponadto przedstawione przebiegi prezentują, że krzywa  $M''(f)$  dla temperatury 373 K jest superpozycją dwóch procesów relaksacyjnych zachodzącym w próbkach (insert).

Stwierdzam, że dla każdej ceramiki z domieszką BM zachodzą dwa procesy relaksacyjne. Jeden z nich to proces niskoczęstotliwościowy związany z przewodnictwem elektrycznym występującym dla próbki referencyjnej PZT oraz ceramiek domieszkowanych (wyk. 12). Drugi, wysokoczęstotliwościowy, szybki proces relaksacyjny występuje jedynie dla ceramiek z domieszką BM oraz dla referencyjnej ceramiki manganianu bizmutu.

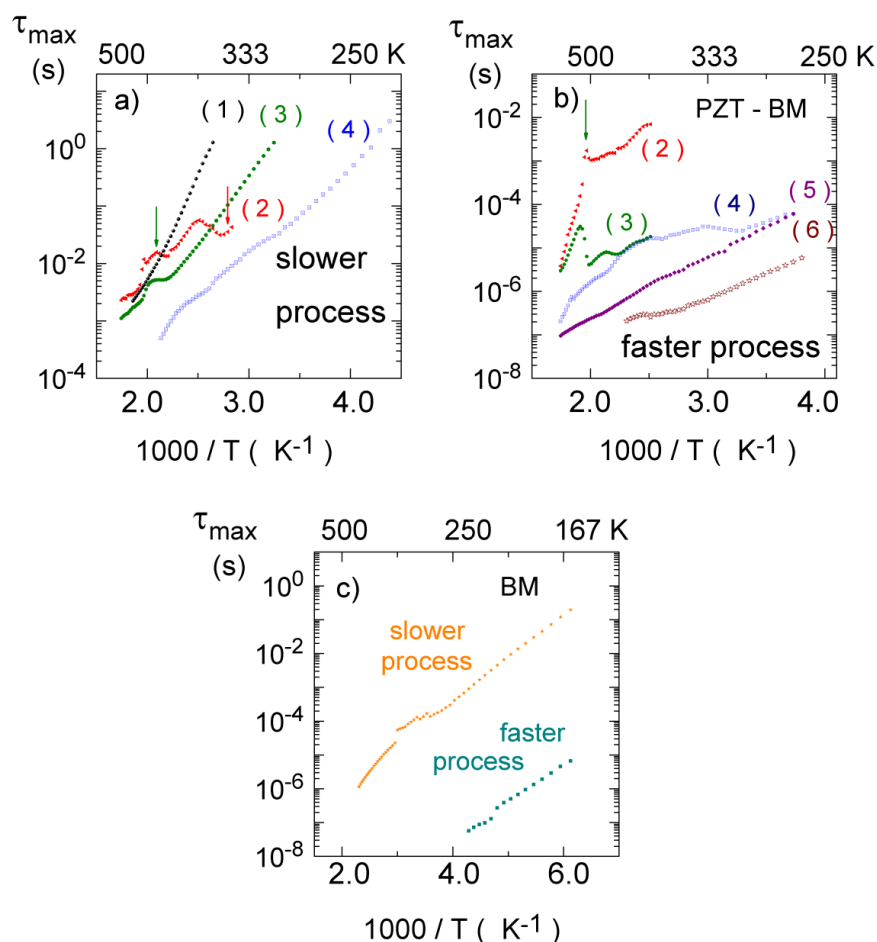


Wykres 16. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości pokazana dla: (1) PZT, (2) 0.945PZT–0.055BM, (3) 0.89PZT–0.11BM, (4) 0.85PZT–0.15BM oraz (5) BM ceramiek mierzona w temperaturze  $T = 373$  K. Insert prezentuje przykładowe dopasowanie wykresu  $M''(f)$  do dwóch procesów relaksacyjnych występujących w ceramice 0.89 PZT–0.11 BM [79].

Wykres 17a, 17b, 17c przedstawia najbardziej prawdopodobne czasy relaksacji  $\tau_{\max}$  w zależności od odwrotności temperatury dla badanych ceramiek. Czasy relaksacji zostały określone na podstawie dopasowania danych z równania HN zdefiniowanego we wzorze (29). Dla referencyjnej próbki PZT było to tylko jedno równanie a dla PZT–BM suma dwóch



równań. Analizę dopasowania równania HN przeprowadzono w zakresach częstotliwości, w których piki relaksacyjne  $M''(f)$  były rozróżnialne. Otrzymane wartości  $\tau_{\max}$  znacznie zależały od składu PZT-BM. Wykres 17a przedstawia czasy relaksacji  $\tau_{\max}$  wolnego procesu relaksacyjnego określonego dla ceramiek: PZT, 0.98PZT–0.02BM, 0.945PZT–0.055BM i 0.89PZT–0.11BM. Dane dla próbek 0.85PZT–0.15BM oraz 0.78PZT–0.22BM nie zostały przedstawione z tego powodu, że wolny proces relaksacyjny widzialny w widmie  $M''(f)$  (wyk. 15) był rozmyty i otrzymane wartości  $\tau$  byłyby oszacowane z dużą niepewnością. Wartości czasu relaksacji zmniejszyły się wraz ze wzrostem zawartości BM w ceramikach.



Wykres 17. Najbardziej prawdopodobne czasy relaksacji w zależności od odwrotności temperatury  $\tau_{\max}(T^{-1})$  związane z: (a) wolnym procesem relaksacyjnym otrzymane dla ceramiek (1) PZT, (2) 0.98PZT–0.02BM, (3) 0.945PZT–0.055BM, (4) 0.89PZT–0.11BM oraz (b) szybkim procesem relaksacyjnym otrzymane dla (2) 0.98PZT–0.02BM, (3) 0.945PZT–0.055BM, (4) 0.89PZT–0.11BM, (5) 0.85PZT–0.15BM, (6) 0.78PZT–0.22BM; (c) szybkim oraz wolnym procesem relaksacyjnym otrzymanym dla referencyjnej ceramiki BM [79]\*.

\* Przedstawione na wykresie nazwy oznaczają: faster process – szybki proces relaksacyjny, slower process – wolny proces relaksacyjny.

Temperatury związane z przejściami fazowymi zostały zaznaczone na wykresie strzałkami. Dwie anomalie są widoczne dla próbki 0.98PZT–0.02BM i jedna dla próbki BM 0.945PZT–0.055BM. Anomalia w pobliżu 358 K jest przypisana do przejścia fazowego  $FE_{LT}$ – $FE_{HT}$ , które występuje w ceramice 0.98PZT–0.02BM (czerwona strzałka). Temperatura ta odpowiada wynikom uzyskanym metodą XRD [79] i wynikiem analizy  $\epsilon'(T)$  oraz  $\epsilon''(T)$  (wyk. 5Ia oraz 5Ib). Druga anomalia (zielona strzałka) występuje w zakresie 470–500 K. Występowanie tej anomalii koreluje z zachowaniem  $M''(f)$ , gdzie położenia pików nie zmieniały się wraz ze wzrostem temperatury (wykres 14a).

Czasy relaksacji uzyskane dla szybkiego procesu pokazano na wykresie 17b. Wartości czasów relaksacji malały podczas gdy zawartość manganianu bizmutu zwiększała się w próbkach. Na wykresie widoczne są również anomalie w okolicach 500 K dla próbek BM 0.98PZT–0.02BM i 0.945PZT–0.055BM (zielona strzałka), podobnie jak na wykresie 17a.

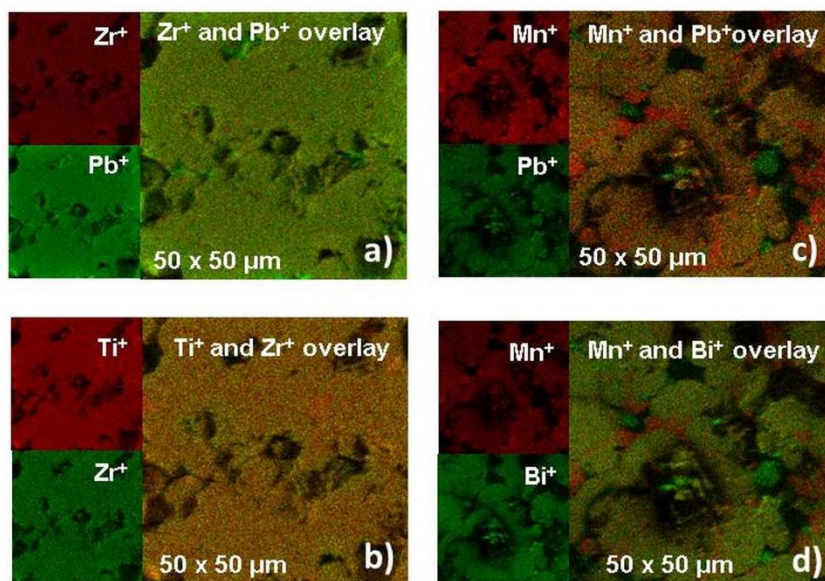
Czasy relaksacji  $\tau_{max}$  dla wolnego oraz szybkiego procesu relaksacji uzyskane dla ceramiki BM przedstawia wykres 17c. Wartości  $\tau_{max}$  są około 1-3 rzędów niższe niż te otrzymane dla próbek PZT-BM. W przeciwieństwie do innych związków, szybszy proces relaksacyjny zachodził poniżej temperatury pokojowej, co jest zgodne z niskotemperaturową relaksacją BM pochodzącą od przewodnictwa polaronowego.

#### b) Spektroskopia masowa TOF-SIMS

Określenie niejednorodności składu chemicznego, które mogłoby wiązać się z nieuporządkowaniem struktury pociąga za sobą występowanie procesów relaksacyjnych przewodnictwa elektrycznego było niezbędne przed wykonaniem badań piezoelektrycznych. Ponadto w celu zobrazowania rozkładu wybranych jonów na powierzchni ceramiki, które wykazywały cechy ferroelektryk-relaksor dla  $(1-x)$ PZT- $x$ BM oraz klasycznego ferroelektryka dla PZT, dr Katarzyna Balin z UŚ przeprowadziła dodatkowe badania za pomocą spektroskopii masowej TOF-SIMS. Badania zrealizowano wykorzystując spektrometr masowy jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF-SIMS Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). Analizie poddano sześć ceramiki pod kątem uzyskanie informacji o rozkładzie jonów  $Bi^+$ ,  $Mn^+$ ,  $Pb^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Zr^+$  w próbkach. Wyniki o wysokiej rozdzielczości zostały przedstawione w obszarach o wymiarach  $50 \times 50 \mu m^2$  oraz w formie nałożonych map, które pokazują korelację lub jej brak (Wykres 18, 19 i tabela 9). Wielkość ziarna była rzędu 2-5  $\mu m$ . Analiza map rozkładu pozwoliła na określenie:

- poziomu jednorodności indywidualnego rozkładu jonów w ceramice

- występowania wydzieleni jonów od ziaren lub w pobliżu porów
- występowania nadmiaru jonów w granicach ziaren.



Wykres 18. Mapa rozkładu oraz ich nałożenie otrzymane dla obszarów o powierzchni  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ .

Mapy przedstawione są dla ceramiki PZT: (a)  $\text{Zr}^{2+}$  (czerwone),  $\text{Pb}^{2+}$  (zielone) jony oraz (b)  $\text{Ti}^{2+}$  (czerwone),  $\text{Zr}^{2+}$  (zielone) jony. Mapy przedstawione są również dla ceramiki 0.78 PZT–0.22 BM (c)  $\text{Mn}^{2+}$  (czerwone),  $\text{Pb}^{2+}$  (zielone) jony oraz (d)  $\text{Mn}^{2+}$  (czerwone),  $\text{Bi}^{3+}$  (zielone) jony [79]\*.

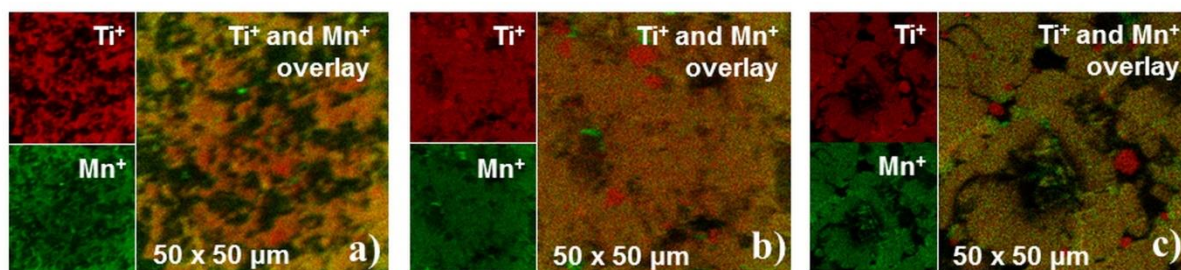
Wyniki otrzymane dla referencyjnej ceramiki PZT pokazują jednorodność próbki, co wynika z jednolitego kontrastu jonów  $\text{Zr}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  (wyk. 18a) oraz  $\text{Ti}^{2+}/\text{Zr}^{2+}$  (wyk. 18b). Można jednak rozróżnić w nich nieliczne wytrącanie jonów Pb i jonów Ti. Mapy rozkładu PZT-BM dla wybranych jonów wskazują, że badane próbki wykazują nie tylko różne stopnie porowatości, ale także wykazują przestrzenną zmienność składu (wyk. 18c, wyk. 18d i wyk. 19). Wynik ten jest zgodny z poprzednimi badaniami wykonanymi przez nas zespół badawczy, które wykazały, że kompozyt PZT-BM składa się z dwóch roztworów stałych [73]. Wyjątki od jednolitego rozkładu jonów przedstawiono w tabeli 9.

\* Przedstawiona na wykresach nazwa oznacza: overlay – nałożenie.

Tabela 9 Zestawienie różnic i podobieństw wynikających z map rozkładu jonów:  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Zr}^+$  oraz  $\text{Ti}^+$  metodą SIMS dla ceramiek: 0.945PZT–0.055BM, 0.89PZT–0.11BM i 0.78PZT–0.22BM [79].

<b>Próbka</b> <b>Jony</b>	<b>0.945PZT–0.055BM</b>	<b>0.89PZT–0.11BM</b>	<b>0.78PZT–0.22BM</b>
$\text{Pb}^+ / \text{Ti}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Pb w porach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Pb w porach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Pb w porach</li> <li>wydzielienia Ti na granicy ziaren</li> </ul>
$\text{Pb}^+ / \text{Zr}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Pb w porach</li> <li>jednorodność</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Pb w porach</li> <li>jednorodność</li> </ul>
$\text{Pb}^+ / \text{Mn}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>ziarna bogate w Pb</li> <li>niewielkie wydzielienia Mn w porach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Pb</li> <li>wydzielienia Mn</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Pb w porach</li> <li>Mn zgromadzony na granicy ziaren i jego wydzielienia (Wyk. 18c)</li> </ul>
$\text{Bi}^+ / \text{Mn}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Mn w porach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Bi w porach</li> <li>wydzielienia Mn</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Bi w porach</li> <li>Mn zgromadzony na granicy ziaren i jego wydzielienia (Wyk. 18d)</li> </ul>
$\text{Ti}^+ / \text{Mn}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>ziarna bogate w Ti</li> <li>niewielkie wydzielienia Mn w porach (Wyk. 19a)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Ti</li> <li>wydzielienia Mn (Wyk. 19b)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Ti w porach</li> <li>Mn zgromadzony na granicy ziaren i jego wydzielienia (Wyk. 19c)</li> </ul>
$\text{Bi}^+ / \text{Pb}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> <li>niewielkie wydzielienia Bi w porach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> <li>ziarna bogate w Pb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> <li>wydzielienia Bi w porach</li> </ul>
$\text{Bi}^+ / \text{Ti}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Bi w porach</li> <li>ziarna bogate w Ti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> <li>ziarna bogate w Ti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Bi w porach</li> <li>Ti zgromadzony na granicy ziaren i jego wydzielienia</li> </ul>
$\text{Bi}^+ / \text{Zr}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> <li>niewielkie wydzielienia Bi w porach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Bi w porach</li> <li>Zr zgromadzony na granicy ziaren</li> </ul>
$\text{Mn}^+ / \text{Zr}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>niewielkie wydzielienia Mn w porach</li> <li>ziarna bogate w Ti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Mn</li> <li>ziarna bogate w Ti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mn zgromadzony na granicy ziaren i jego wydzielienia</li> <li>niewielkie wydzielienia Zr w porach</li> </ul>
$\text{Ti}^+ / \text{Zr}^+$	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>jednorodność</li> <li>ziarna bogate w Ti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>wydzielienia Ti</li> </ul>

Wydzielenia jonów Pb występują w ceramikach domieszkowanych PZT-BM, w przeciwieństwie do referencyjnej próbki PZT. Równomierny rozkład jonów Zr w matrycy próbek PZT-BM wynika z prawie jednolitych map rozkładu jonów:  $\text{Pb}^+/\text{Zr}^+$ ,  $\text{Bi}^+/\text{Zr}^+$  i  $\text{Ti}^+/\text{Zr}^+$ . Z drugiej strony mapy rozkładu jonów  $\text{Pb}^+/\text{Ti}^+$ ,  $\text{Bi}^+/\text{Ti}^+$  i  $\text{Ti}^+/\text{Mn}^+$  pokazały, że jony Ti wydzielają się w porach próbek o niskiej zawartości BM, a wytrącają się na granicach ziaren w próbce 0.78PZT–0.22BM. Jony Mn wykazują tendencję do wydzielania we wszystkich ceramikach PZT-BM, co można zauważyć jako kontrast na wykresie 18c, 18d oraz 19. Najbardziej specyficzne było zgromadzenie jonów Mn na granicach ziaren wykryte dla próbki 0.78PZT-0.22 BM (Tabela 5). Efekt ten wiąże się z przekroczeniem granicy rozpuszczalności jonów Mn rzędu kilku % w kryształach o strukturze perowskitu. Należy również zauważyć, że chemiczny nieporządek wzrastał wraz ze wzrostem zawartości BM. W badanych próbkach wyróżniała się tendencja do wydzielenia jonów Pb, Ti i Mn, podczas gdy Bi i Zr wykazywały bardziej jednorodny rozkład.



Wykres 19. Mapy rozkładu jonów  $\text{Ti}^+$  (czerwone),  $\text{Mn}^+$  (zielone) oraz ich nałożenie otrzymane dla obszarów o powierzchni  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  dla ceramik (a) 0.945PZT–0.055BM, (b) 0.89PZT–0.11BM, (c) 0.78PZT–0.22BM [79]\*.

### c) Dyskusja

Dane eksperymentalne zostały przedstawione za pomocą reprezentacji modułu elektrycznego,  $M^* = (\epsilon^*)^{-1}$  umożliwiły rozpoznanie dwóch procesów relaksacyjnych. Jeden niskoczęstotliwościowy, wolny proces relaksacyjny związany był z przewodnictwem  $\epsilon'' \sim \sigma f^{-1}$ . Otrzymana wartość energii aktywacji  $E_a = 0.82 \text{ eV}$  dla referencyjnej ceramiki PZT różniła się od wartości przerwy energetycznej  $\sim 3.0 \pm 0.5 \text{ eV}$  oszacowanej na podstawie badań XPS jak również 2.1 eV obliczonej symulacją DOS [104]. Ta rozbieżność wskazywała zatem,

\* Przedstawiona na wykresach nazwa oznacza: overlay – nałożenie.



że luki tlenowe  $V_O$ , są zaangażowane w mechanizm przewodnictwa. Ilość luk tlenowych związana była z warunkami spiekania.

Drugi wysokoczęstotliwościowy, szybki proces relaksacyjny występował jedynie dla ceramik z domieszką BM. Ze względu na to, że pasmo walencyjne tworzone było przez stany tlenu 2p z domieszką jonów metali 3d wywnioskować można, że za szybki proces relaksacyjny odpowiadają jony Mn. Należy zauważyć, że jony Bi są nie tylko związane z fazą  $BiMn_2O_5$ , ale także są wbudowane w matrycę PZT, ponieważ badany kompozyt PZT-BM składał się z dwóch roztworów stałych [73]. Ponadto analiza SIMS wykazała, że jony Bi i Mn wykazują rozpuszczalność w macierzy PZT (tabela 9). W takim przypadku, część jonów  $Bi^{3+}$  zajmowała miejsce jonów  $Pb^{2+}$  i tym samym indukowała zmianę stanu naładowania jonów podsięci Ti/Zr. Zgodnie z danymi literaturowymi, za szybką relaksację odpowiedzialny jest transfer ładunku  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ ,  $Zr^{3+}/Zr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , który odpowiada za tworzenie dipoli oraz pozwala na przeskoki polaronów.

#### d) Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników konkluduję, że:

- lokalny nieporządek strukturalny wzrastał wraz ze wzrostem ilości BM w ceramikach
- w badanych próbkach wykryto tendencję do wydzielenia jonów Pb, Ti i Mn
- zastosowanie reprezentacji  $M''(f)$  było efektywne i umożliwiło zidentyfikować dwa procesy relaksacyjne w ceramikach PZT-BM: pierwszy niskoczęstotliwościowy pochodzący od matrycy PZT związany był z przewodnictwem elektronowym, indukowanym przez jony  $Bi^{3+}$  podstawianymi do sieci  $Pb^{2+}$  oraz lukami tlenowymi  $V_O$ . podczas gdy drugi wysokoczęstotliwościowy indukowany był przez transfer ładunku i przewodnictwo polaronowe  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ ,  $Zr^{3+}/Zr^{3+}$  oraz  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  podstawianymi do sieci Zr/Ti.

#### **10.4. WPLYW DOMIESZKI BM NA WLAŚCIWOŚCI PIEZOELEKTRYCZNE PZT**

Mając na względzie liczne interdyscyplinarne zastosowania materiałów piezoelektrycznych zbadalam jak zawartość manganianu bizmutu wpłynie na właściwości piezoelektryczne ceramiki PZT. Realizacja tego problemu badawczego nastąpiła poprzez wyznaczenie wartości modułów piezoelektrycznych  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ , których wartości w bezpośredni sposób pokazały, który z materiałów jest najlepszym piezoelektrykiem. W badaniach ograniczyłam się do ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$  o niskiej zawartości BM, gdy  $x = 0.00-0.05$ .

##### **a) Pomiary piezoelektryczne**

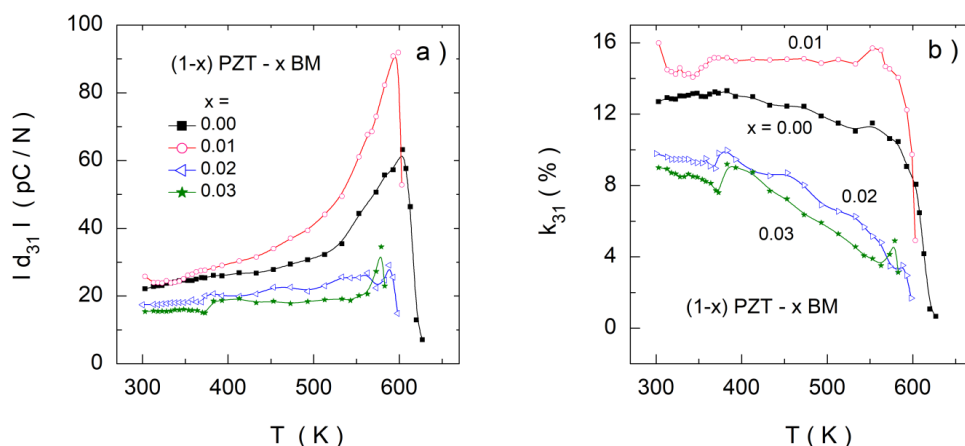
Wykres 20a przedstawia zależność modułu piezoelektrycznego od temperatury  $d_{31}(T)$  otrzymanego dla  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.03$ . Pik widoczny w pobliżu  $\sim 600$  K związany jest z przemianą fazową FE-PE, powyżej której piezoaktywność jest nadal rejestrowana, na co wskazuje kilka punktów pomiarowych znajdujących się poza maksimum pików.

Z kolei wykres 20b prezentuje zmienność współczynnika sprzężenia elektromechanicznego w zależności od temperatury  $k_{31}(T)$  otrzymany dla tych samych składów PZT-BM. Wartość współczynnika  $k_{31}$  spada wraz ze wzrostem temperatury. Najwyższymi wartościami obu parametrów cechowała się ceramika  $0.99\text{PZT}-0.01\text{BM}$ . podczas gdy wartości pozostałych składów malały wraz ze wzrostem zawartości BM. Z tej przyczyny, dodatkowy pomiar modułów piezoelektrycznych  $d_{33}$  i  $k_{33}$  przeprowadziłam dla czystego PZT i dla ceramiki  $0.99\text{PZT}-0.01\text{BM}$ . Wartości  $d_{31}$  oraz  $k_{31}$  oparte o pomiar wykonany w temperaturze 300 K zostały przedstawione w tabeli 10. Zależności  $d_{31}(T)$  oraz  $k_{31}(T)$  nie zostały wyznaczone dla składów  $x = 0.04-0.22$  ze względu na ich duże przewodnictwo elektryczne.

Tabela 10. Wartości otrzymanych współczynników  $d_{31}$ ,  $k_{31}$ ,  $d_{33}$ , oraz  $k_{33}$  dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ , gdzie:  $x = 0.00-0.03$  w temperaturze  $T = 300$  K.

Skład, $x$	$ d_{31} $ (pC N <sup>-1</sup> )	$k_{31}$ (%)	$ d_{33} $ (pC N <sup>-1</sup> )	$k_{33}$ (%)
0.00	22.1±1.3	12.7±0.8	29.7±1.5	14±1
0.01	25.8±1.6	16.0±1	40.1±1.9	22±1
0.02	17.4±1.0	9.8±0.6		
0.03	15.4±0.9	9.0±0.5		





Wykres 20. (a) Moduł piezoelektryczny  $d_{31}$  oraz (b) współczynnik sprężenia elektromechanicznego  $k_{31}$ , w zależności od temperatury, otrzymane dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.03$ .

### b) Dyskusja

Przedstawione wyniki badań piezoelektrycznych pokazały, że najwyższymi wartościami modułów piezoelektrycznych  $d_{31}$ ,  $d_{33}$  cechowała się ceramika  $0.99\text{PZT}-0.01\text{BM}$ . W literaturze można znaleźć przykłady materiałów, w których niewielka ilość domieszki zmieniała właściwości elektryczne ceramiki PZT. Na przykład współ-domieszkowanie 1% jonów La i 5% Sr przyczyniło się do osiągnięcia wysokiej wartości modułu piezoelektrycznego  $d_{33} = 640 \text{ pC N}^{-1}$  dla ceramiki PZT o składzie z granicy morfotropowej [105]. Wysoką wartość współczynników piezoelektrycznych otrzymano także dla ceramiek współ-domieszkowanych Mn, F cechujących się większym rozmiarem ziaren, które zwiększały ruchliwość ścian domenowych względem próbki referencyjnej [106]. Inne badania wykazały, że otrzymana wartość modułu  $d_{31} = 48.2 \text{ pC N}^{-1}$  jest tego samego rzędu co wartość  $d_{31}$  otrzymana dla badanych przeze mnie ceramiek PZT-BM [107]. Zdaję sobie jednak sprawę, że otrzymana wartość modułów piezoelektrycznych nie jest wysoka w porównaniu do modułów wielu innych materiałów omawianych w literaturze. Jednakże wartość ta zwiększyła się w porównaniu do wartości otrzymanej dla ceramiki referencyjnej PZT. Uważam zatem, że wynik ten jest przesłanką do kontynuowania badań PZT domieszkowanego BM, w tym dla kompozycji PZT o składach z pobliża granicy morfotropowej.

### c) Podsumowanie

Otrzymane wyniki piezoelektryczne pokazały, że:

- ceramika  $0.99\text{PZT}-0.01\text{BM}$  cechuje się najwyższymi wartościami współczynników  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $k_{31}$  i  $k_{33}$  zarówno względem referencyjnej ceramiki PZT jak również względem innych składów PZT-BM

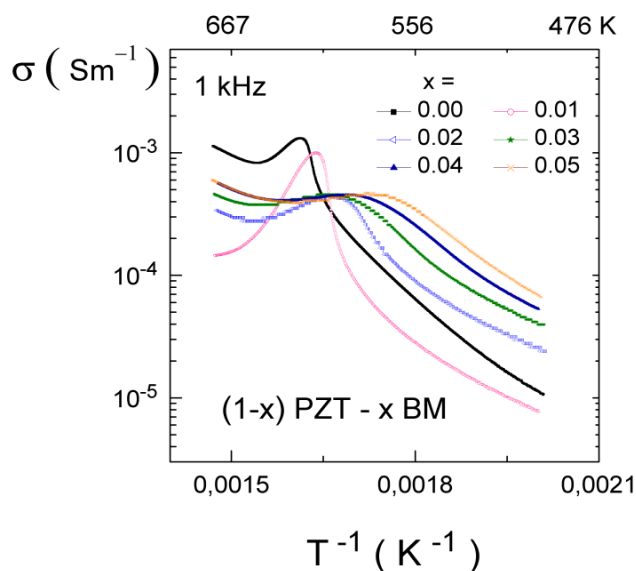
- zbyt wysoki nieporządek, indukowany niepolarną domieszką BM, osłabiał właściwości piezoelektryczne.

### **10.5. WPŁYW DOMIESZKI BM NA PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE PZT**

Niemożliwość wykonania badań piezoelektrycznych dla składów  $x = 0.04\text{--}0.22$  ze względu na duże przewodnictwo elektryczne tych ceramiek skłoniła mnie do sprawdzenia, w jaki sposób zmienia się przewodnictwo elektryczne w zależności od niewielkiej zawartości BM w próbkach.

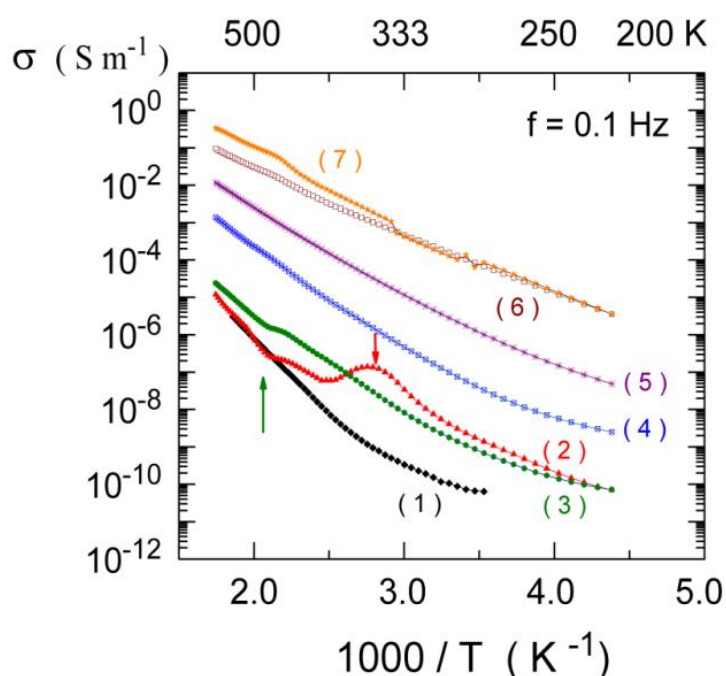
#### **a) Spektroskopia impedancyjna – przewodnictwo elektryczne**

Wykres 21 przedstawia zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ . W wysokich temperaturach widoczny jest pik, który związany jest z przemianą fazową  $T_{\text{FE-PE}}$ . Pik ten przesuwa się w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem BM w próbkach. Wartości przewodnictwa elektrycznego zmieniały się od  $1 \times 10^{-3}$  dla czystego PZT oraz od  $1 \times 10^{-4}$  dla  $x = 0.01$  BM w 680 K oraz od  $\sim 1 \times 10^{-5}$  do  $\sim 7 \times 10^{-6}$  ( $\text{Sm}^{-1}$ ) w 500 K. Dla ceramiek domieszkowanych wartości przewodnictwa elektrycznego wzrastały wraz ze wzrostem BM.



Wykres 21. Wykres przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  otrzymany dla  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00\text{--}0.05$ , zmierzony przy  $f = 1$  kHz.

Wykres 22 przedstawia również zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  tym razem dla wyższych składów domieszki BM tj.  $x = 0.02, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$ . Wartość przewodnictwa elektrycznego wzrosła, a wartość energii aktywacji zmalała wraz ze wzrastającą zawartością BM w ceramice (tab. 11). Na wykresie zaznaczone są trzy anomalie. Jedna zaznaczona czerwoną strzałką w zakresie 300–400 K związana jest z przemianą fazową  $FE_{LT} - FE_{HT}$  dla ceramiki 0.98 PZT–0.02 BM (wyk. 8). Dwie anomalie typu schodkowego zaznaczone zieloną strzałką w zakresie ~470–500 K związana jest z transformacją struktury FE. Wartość energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego zmniejszała się od 0.82 do 0.37 eV, a wartość przewodnictwa zwiększała się o pięć rzędów, podczas gdy zawartość BM w próbce osiągała  $x = 0.22$ .



Wykres 22. Zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  otrzymana dla: (1) PZT, (2) 0.98 PZT–0.02 BM, (3) 0.945 PZT–0.055 BM, (4) 0.89 PZT–0.11 BM, (5) 0.85 PZT–0.15 BM, (6) 0.78 PZT–0.22 BM oraz (7) BM mierzona przy  $f = 0.1$  Hz.

Tabela 11. Energia aktywacji  $E_a$ , otrzymana przy  $f = 0.1$  Hz dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ . Wartość energii aktywacji  $E_a$  wyznaczono z niepewnością  $\pm 0.006$  eV, dla temperatury  $T > 510$  K.

ceramika	Energia aktywacji $E_a$ [ eV ]
BM	0.39
0.78 PZT–0.22 BM	0.37
0.85 PZT–0.15 BM	0.52
0.89 PZT–0.11 BM	0.60
0.945 PZT–0.055 BM	0.70
0.98 PZT–0.02 BM	0.82
PZT	0.82

#### b) Dyskusja

Monotoniczny spadek wartości  $E_a$  wraz ze wzrostem koncentracji domieszki pokazał, że przewodnictwo elektryczne było związane nie bezpośrednio z fazą BM, ale z uformowaniem roztworu stałego PZT-BM. Przewodnictwo jest bowiem zależne od pasma walencyjnego utworzonego przez stany tlenu 2p hybrydyzowało ze stanami metali. Wykazano, w jednej z prac naszego zespołu, że pasmo walencyjne PZT i  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$  składa się ze stanów O 2p hybrydyzowanych odpowiednio z Zr 4d, Ti 3d i Mn 3d [79]. Literatura przedstawia również inne przykłady współ-domieszkowania ceramiek PZT jonami (Mn, Nb) w ilości niższej niż 1 at.%, które przyczyniło się do zmniejszenia przewodnictwa elektrycznego PZT o 5 rzędów wielkości [105]. W przypadku ceramiki PZT-BM badanej przeze mnie,  $x = 0.01$ , wartość  $\sigma(T^{-1})$  zmalała o jeden rząd wielkości.

#### c) Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników formułuję poniższe konkluzje:

- dla najniższej koncentracji domieszki tj.  $x = 0.01$  wartość przewodnictwa elektrycznego ceramiki PZT-BM była niższa w porównaniu z czystą ceramiką PZT.
- wszystkie pozostałe składy ceramiek tj. dla  $x > 0.01$  charakteryzowały się zwiększeniem się wartości przewodnictwa elektrycznego (wyk. 21)

## **10.6. WPŁYW DOMIESZKI PTO NA WŁAŚCIWOŚCI B-M-O**

Realizując jeden z założonych celów rozprawy doktorskiej zbadałam właściwości zmodyfikowanej ceramiki manganianu bizmutu, chcąc sprawdzić w jaki sposób zmienia się jej właściwości jeżeli wprowadzona zostanie do niej domieszka ferroelektrycznego materiału PTO. Proszki PTO cechowały się uporządkowaniem strukturalnym w przeciwieństwie do badanego we wcześniejszych rozdziałach PZT, który cechował się dużym nieporządkiem sieci krystalicznej. Sprawdziłam wpływ PTO na procesy relaksacyjne występujące w tym materiale.

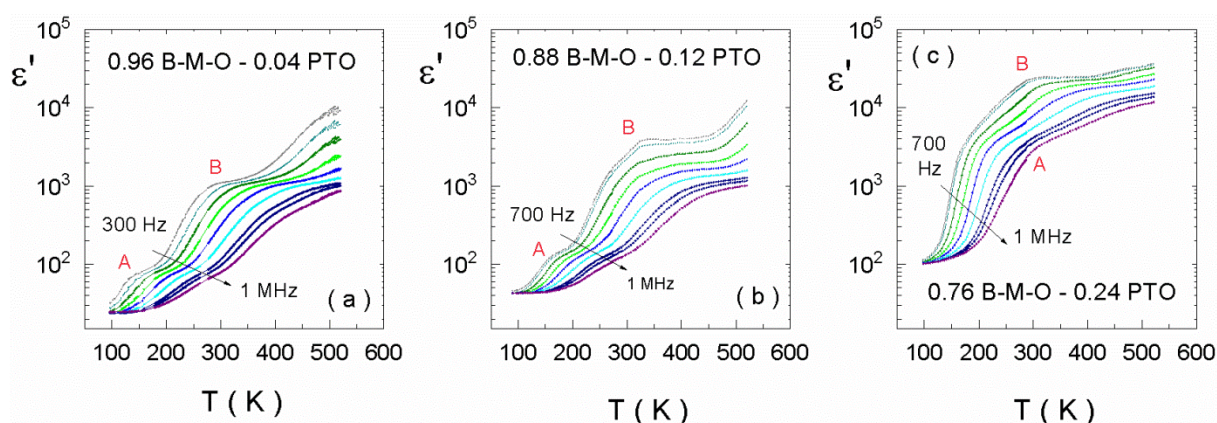
### **a) Spektroskopia dielektryczna**

Wykres 23 przedstawia zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  dla 0.96B-M-O–0.04PTO (wyk. 23a), 0.88B-M-O–0.12PTO (wyk.23b), 0.76B-M-O–0.24PTO (wyk. 24c). Wszystkie badane ceramiki charakteryzowały się wysoką dyspersją w całym zakresie temperatur. Zmiany wartości  $\epsilon'(T)$  dla badanych ceramik przedstawione są w tabeli 12.

Tabela 12. Wartości maksymalnej rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'_{\max}$  w temperaturze 520 K uzyskane dla  $f = 1$  kHz oraz 1 MHz dla ceramik  $(1-x)\text{B-M-O}-x\text{PTO}$ .

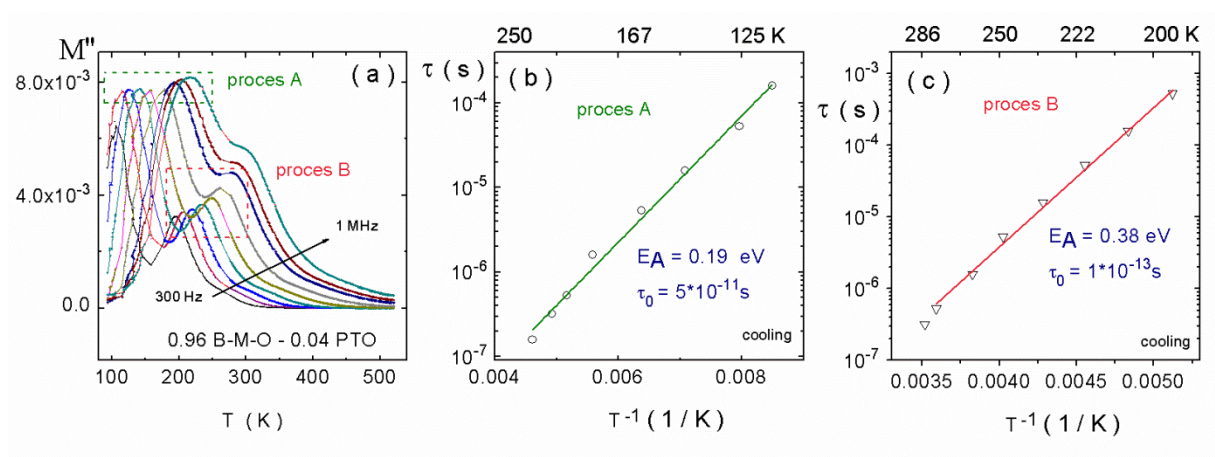
Skład x	$\epsilon'_{\max}$ (f = 1 kHz)	$\epsilon'_{\max}$ (f = 1 MHz)
0.04	765	5 530
0.12	970	7 290
0.24	10 580	30 000

Otrzymane wartości pokazały tendencję, że wraz ze wzrostem zawartości PTO w próbce rośnie wartość  $\epsilon'$ . Na wykresie 23a zaznaczone zostały literami A i B dwie anomalie typu schodkowego. Piki tej anomalii przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury. Obie anomalie A i B stają się coraz słabiej widoczne wraz ze wzrostem zawartości PTO w matrycy B-M-O (wyk. 23b, wyk. 23c).



Wykres 23. Rzeczywista część przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  przedstawiona dla ceramiek (a) 0.96B-M-O-0.04PTO, (b) 0.88B-M-O-0.12PTO, (c) 0.76B-M-O-0.24PTO.

W celu zidentyfikowania cech anomalii oznaczonych literami A i B dane przedstawiłam za pomocą reprezentacji modułu elektrycznego. Na wykresie 24a przedstawiona jest zależność urojonej części modułu elektrycznego od temperatury  $M''(T)$  dla 0.96B-M-O-0.04PTO. Widoczne maksima pików  $M''$  przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości dla procesu A oraz B. Taka cecha świadczy o występowaniu procesu relaksacyjnego w próbce. Najbardziej prawdopodobne czasy relaksacji wyznaczyłam ze współrzędnych pików  $M''(T, f)$ . Dopasowanie prawa Arrhenius'a pozwoliło określić energię aktywacji oraz charakterystyczny czas relaksacji przewodnictwa elektrycznego obu procesów (wyk. 24b, 24c). Dane z dopasowania przedstawione są w tabeli 13.



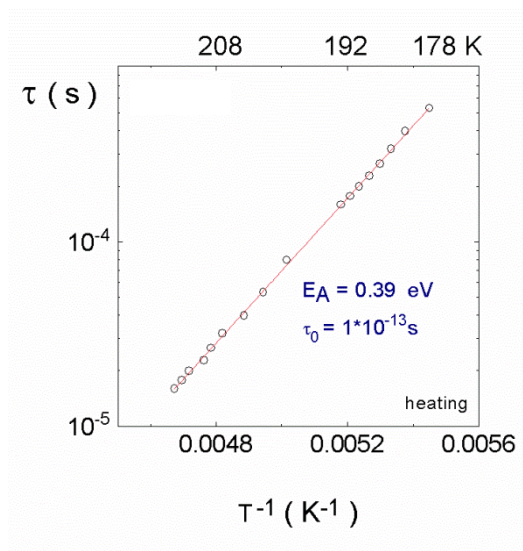
Wykres 24. (a) Wykres urojonej części modułu elektrycznego w zależności od temperatury dla 0.96B-M-O-0.04PTO, (b) dopasowanie współrzędnych pików procesu relaksacyjnego „A” do prawa Arrhenius’a, (c) dopasowanie współrzędnych pików procesu relaksacyjnego „B” do prawa Arrhenius’a.



Tabela 13. Energia aktywacji  $E_A$  oraz charakterystyczny czas relaksacji  $\tau_0$  uzyskane z dopasowania czasów relaksacji do prawa Arrhenius'a dla ceramiki 0.96B-M-O-0.04PTO oraz 0.88B-M-O-0.12PTO w oparciu o reprezentację  $M''(T)$ .

Ceramika	Proces relaksacyjny	Zakres temperatur ( K )	$E_A$ ( eV )	$\tau_0$ (s)
0.96B-M-O-0.04PTO	A	125 - 220 K	$0.19 \pm 0.02$	$5.2 \pm 0.1 \times 10^{-11}$
	B	195 – 280	$0.38 \pm 0.02$	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-13}$
0.88B-M-O-0.12PTO	B	183 – 214	$0.39 \pm 0.02$	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-13}$

Procedurę właściwą do analizy przypuszczalnych procesów relaksacyjnych A oraz B, widocznych jako dyspersyjne anomalie na wykresie 23b, zastosowałam dla ceramiki 0.88B-M-O-0.12PTO. Jednakże otrzymane i przedstawione dane w reprezentacji  $M''(T)$  nie pokazały pików związanych z procesem A. Słabo widoczne były jedynie współrzędne pików związane z procesem relaksacyjnym B, które udało się odczytać i dopasować do prawa Arrhenius'a (wyk. 25). Dane otrzymane z dopasowania przedstawione są w tabeli 13. W przypadku ceramiki 0.76B-M-O-0.24PTO reprezentacja  $M''(T)$  nie wykazała pików przydatnych do analizy.

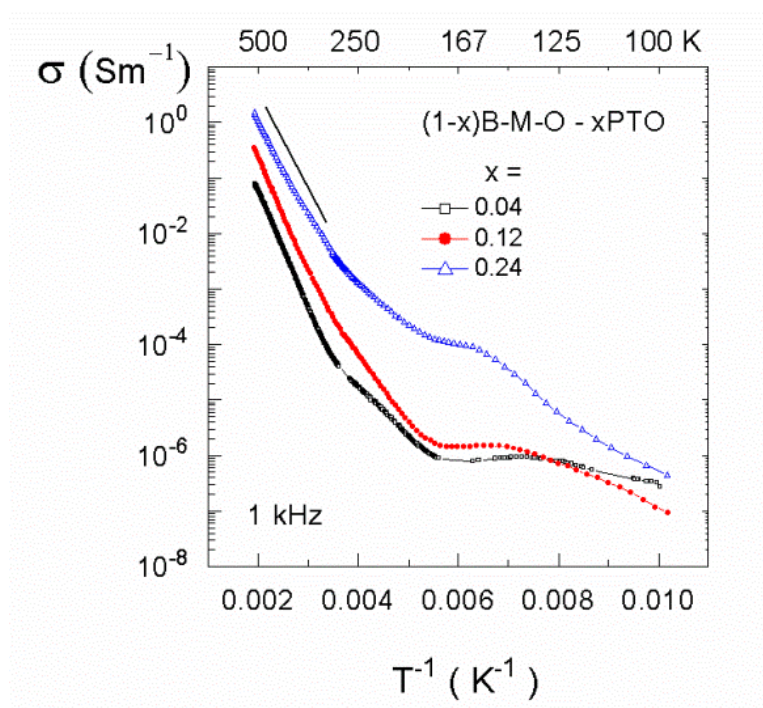


Wykres 25. Wykres czasów relaksacji  $\tau(T^{-1})$  dla ceramiki 0.88B-M-O-0.12PTO, dopasowanie współrzędnych pików procesu relaksacyjnego do prawa Arrhenius'a.



### b) Przewodnictwo elektryczne

Wykres 26 przedstawia zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury dla ceramiki: 0.96B-M-O-0.04PTO, 0.88B-M-O-0.12PTO oraz 0.76B-M-O-0.24PTO. Wartość przewodnictwa wykazywała tendencję wzrostową dla zwiększonej koncentracji domieszki. Wartość  $\sigma(T)^{-1}$  wzrosła  $\sim 1/2$  rzędu wielkości dla 0.88B-M-O-0.12PTO oraz  $\sim 2$  rzędy wielkości dla 0.76B-M-O-0.24PTO względem ceramiki z najmniejszą koncentracją PTO. Linia prosta zaznaczona na wykresie obrazuje zakres temperatur 298–520 K, w którym wyznaczona została energia aktywacji. Wartość energii aktywacji malała wraz ze wzrostem PTO w próbce (dane zamieszczone w tabeli 14).



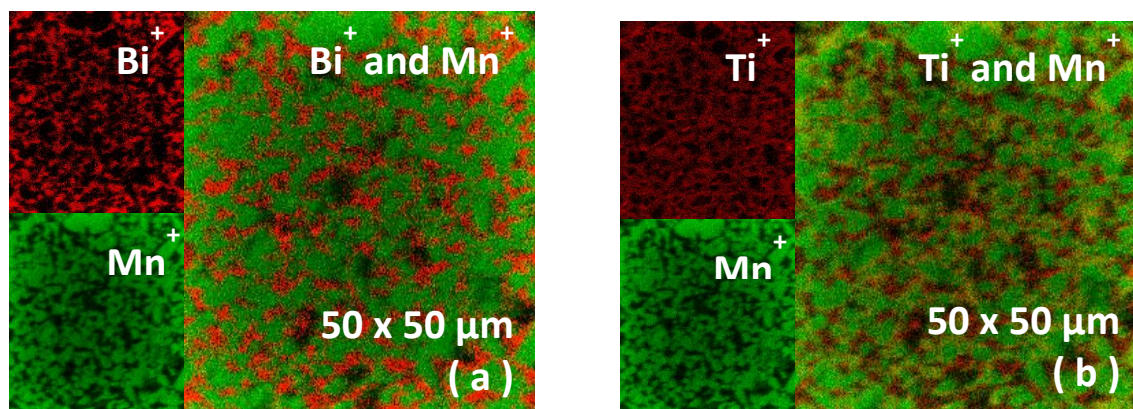
Wykres 26. Zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  przedstawiona dla ceramiki: 0.96B-M-O-0.04PTO, 0.88B-M-O-0.12PTO oraz 0.76B-M-O-0.24PTO.

Tabela 14. Wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego wyznaczone dla: 0.96B-M-O-0.04PTO, 0.88B-M-O-0.12PTO, 0.76B-M-O-0.24PTO.

Ceramika	Energia aktywacji $E_a$ [ eV ]
0.96B-M-O-0.04PTO	0.41
0.88B-M-O-0.12PTO	0.39
0.76B-M-O-0.24PTO	0.32

### c) Spektroskopia masowa TOF-SIMS

Wykonane badania rozkładu wybranych jonów na powierzchni ceramiki miały za zadanie określić niejednorodność składu chemicznego, jak również pomóc w identyfikacji mechanizmów procesów relaksacji w próbkach B-M-O-PTO. Przykładowe wyniki otrzymane dla ceramiki 0.96B-M-O-0.04PTO przedstawiam na wykresie 27. Brak korelacji między rozkładem jonów  $\text{Bi}^+/\text{Mn}^+$  sugerował, że w ceramice występowały fazy o różnej zawartości względem Bi oraz Mn, tzn.  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  i  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ . Można było także zauważyć brak korelacji między rozłożeniem jonów  $\text{Ti}^+/\text{Mn}^+$ . Efekt ten wskazywał na formowanie się osobnej fazy  $\text{PbTiO}_3$ . Wnioskowałam zatem o odrębnym występowaniu struktur B-M-O oraz PTO w ceramice, co było zgodne w wynikami testu XRD.



Wykres 27. Mapy rozkładu oraz ich nałożenie otrzymane dla obszarów o powierzchni  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ .

Mapy przedstawione są dla ceramiki 0.96B-M-O-0.04PTO: (a)  $\text{Bi}^+$  (czerwone),  $\text{Mn}^+$  (zielone) jony oraz (b)  $\text{Ti}^+$  (czerwone),  $\text{Mn}^+$  (zielone) jony.

### d) Dyskusja

Uporządkowana struktura PTO w matrycy BM miała ambiwalentny wpływ na procesy relaksacyjne występujące w tym materiale. Reprezentacja  $M''(T)$  pozwoliła zidentyfikować dwa procesy relaksacyjne. Pierwsza relaksacja występująca w zakresie 125–220 K związana była z obecnością manganianu bizmutu w próbce. Wartości energii aktywacji ceramiki 0.96B-M-O-0.04PTO oraz referencyjnej B-M-O cechowały się porównywalnymi wartościami energii aktywacji  $E_a = 0.19\text{--}0.17\text{ eV}$  i czasu relaksacji  $\tau_0 \approx 10^{-11}$  s. Mechanizmem tej relaksacji jest przewodnictwo polaronowe powiązane z jonami Mn. Z kolei drugi proces relaksacyjny występujący w zakresie 195–280 K różnił się energią aktywacji 0.24–0.39 eV od referencyjnej ceramiki B-M-O oraz wartością czasów relaksacji  $\tau_0 \approx 10^{-8}$  s i  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  s. Przypuszczam, że proces ten związany był z przeskokami ładunków między jonami Ti. W literaturze można znaleźć wyznaczoną wartość energii aktywacji PTO równą

0.51 eV i  $\tau_0 \approx 7 \times 10^{-12}$  s [108] oraz przerwę energetyczną  $E_g = 2.63$  eV, która potwierdza jej półprzewodnikowe cechy [109].

#### d) Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników wnioskuję, że:

- jeden proces relaksacyjny ceramiki 0.96B-M-O-0.04PTO wiązany jest z przewodnictwem polaronowym pochodzącym od manganianu bizmutu, podczas gdy drugi związany jest z przeskokami jonów Ti.
- rozmycie i zanikanie procesów relaksacyjnych jest związane z wyższą koncentracją PTO (tab. 13).
- wzrost przewodnictwa elektrycznego jest wywołany zwiększającą się ilością PTO w próbce względem ceramiki ze najmniejszą koncentracją PTO (wyk. 26).
- wysoka zawartość PTO wprowadza wysokie przewodnictwo elektryczne, które przesłania procesy relaksacyjne.

Chciałam zaznaczyć, że użyta w nazwie matryca BM odnosiła się jedynie do domieszki  $x = 0.04$  BM. Dla większej zawartości PTO, B-M-O nie stanowił już matrycy; ale utworzony został kompozyt ceramiczny.

### **10.7. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE W KOMPOZYCIE KLEJ EPOKSYDOWY/B-M-O ORAZ KLEJ EPOKSYDOWY/PZT-BM**

Przedstawione powyżej wyniki badań zarówno dla materiałów ferroelektrycznych tj. PZT–BM i BM–PTO, materiału niepolarnego BM jak i kompozyty ceramiczne wytworzone na ich bazie wytworzone na bazie cechowały się wysoką wartością przewodnictwa elektrycznego. Taki materiał trudno jest spolaryzować, w związku z tym nie może być on materiałem aplikacyjnym jako np. sensor piezoelektryczny. Z drugiej strony niełatwo było wytworzyć PZT oraz PTO o wysokiej jednorodności chemiczno-strukturalnej. Trudna do uniknięcia niestechiometria tlenowo-ołowiowa wynikała ze spiekania przeprowadzanego w wysokiej temperaturze, pomimo stosowania w tyglach ochronnej zasypki [73].

Trudności te wiążą się zarazem z najciekawszym aspektem proponowanych badań. Wynika on z konkurencyjności badanych efektów: zwiększaniem nieporządku typowego dla relaksorów i wzrostem przewodnictwa. Kolejny przedstawiony w pracy nurt badań miał na celu obniżanie efektywnej przenikalności elektrycznej dzięki wytworzeniu kompozytu składającego się z ceramiki PZT–BM umieszczonej w matrycy kleju epoksydowego. Matryca kompozytu, którą była żywica epoksydowa miała za zadanie zmniejszyć skrośne przewodnictwo elektryczne próbek.

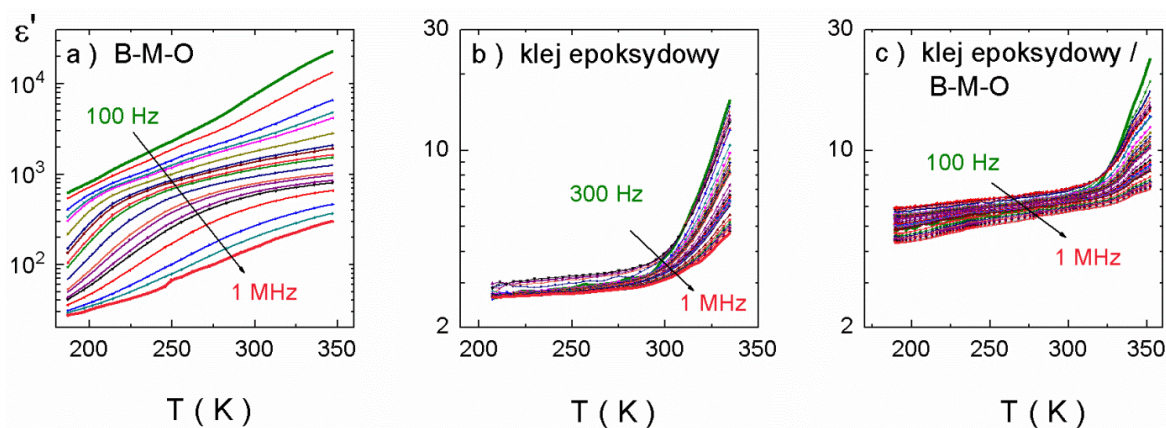
#### **a) Spektroskopia dielektryczna**

Wstępne badania przeprowadziłam dla referencyjnych próbek sproszkowanej ceramiki  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}\text{--BiMn}_2\text{O}_5$  (B-M-O) umieszczonej w żywicy epoksydowej oraz kleju epoksydowego. Wykres 28 przedstawia porównanie rzeczywistej części przenikalności w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  dla ceramiki B-M-O (a), kleju epoksydowego (b) oraz kleju epoksydowego zawierającego sproszkowaną ceramikę B-M-O (c). Referencyjna ceramika B-M-O wykazuje wysoką wartość  $\epsilon'$  i znaczną dyspersję w całym zakresie temperatur (wyk. 28a). Anomalia typu schodkowego wykazująca znaczną dyspersję, występującą w zakresie 200–250 K, odpowiada procesowi relaksacyjnemu związanemu z przewodnictwem polaronowym. Przeciwnie, klej epoksydowy wykazuje o dwa rzędy niższą wartość  $\epsilon'$  w porównaniu z ceramiką B-M-O (wyk. 28b). Dodanie BM do matrycy kleju epoksydowego i wytworzenie kompozytu spowodowało również spadek  $\epsilon'$  o dwa rzędy w stosunku do ceramiki referencyjnej (wyk. 28c). Przykładowe wartości  $\epsilon'$  zmierzone dla T

= 230 K i 340 K, przy  $f = 1$  kHz i 800 kHz, są przedstawione w tabeli 15. Względne zmiany w  $\epsilon'$  zostały oszacowane za pomocą równania 13, które odzwierciedla poziom dyspersji:

$$\Delta\epsilon'/\epsilon' = [\epsilon'(1 \text{ kHz}) - \epsilon'(800 \text{ kHz})] / \epsilon'(800 \text{ kHz}) \quad (13)$$

Klej epoksydowy wykazuje znikomą dyspersję, ( $\Delta\epsilon'/\epsilon' = 0.04$ ) poniżej temperatury pokojowej, jednak dyspersja zwiększa się, gdy temperatura wzrasta. Próbka klej epoksydowy/B-M-O wykazała znacznie mniejszą dyspersję w porównaniu do referencyjnej ceramiki ( $\Delta\epsilon'/\epsilon' = 1.5$ ). Oba te „poziomy dyspersji” są znacznie mniejsze od poziomu dyspersji ceramiki B-M-O ( $\Delta\epsilon'/\epsilon' = 13$ ). Wynik ten wskazuje na zasadność wytworzenia tego kompozytu w celu zmniejszenia dyspersji przenikalności.



Wykres 28. Rzeczywista część przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  przedstawiona dla (a) ceramiki  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}\text{--BiMn}_2\text{O}_5$  (B-M-O), (b) kleju epoksydowego oraz (c) kompozyt wytworzony z kleju epoksydowego i B-M-O [81].

Tabela 15. Wartości rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'$  otrzymane dla ceramiki B-M-O, kleju epoksydowego oraz kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O. Miarę dyspersji określają względne zmiany przenikalności opisane wzorem 13.

Próbka	T = 230 K		T = 340 K	
	f = 1 – 800 kHz		f = 1 – 800 kHz	
	$\epsilon'$	$\Delta\epsilon'/\epsilon'$	$\epsilon'$	$\Delta\epsilon'/\epsilon'$
<b>B-M-O</b>	806–59	<b>13</b>	3557–423	<b>7.4</b>
<b>Klej epoksydowy</b>	2.8–2.7	<b>0.04</b>	12.0–4.8	<b>1.5</b>
<b>Klej epoksydowy/B-M-O</b>	6–4.9	<b>0.22</b>	11–6.7	<b>0.64</b>



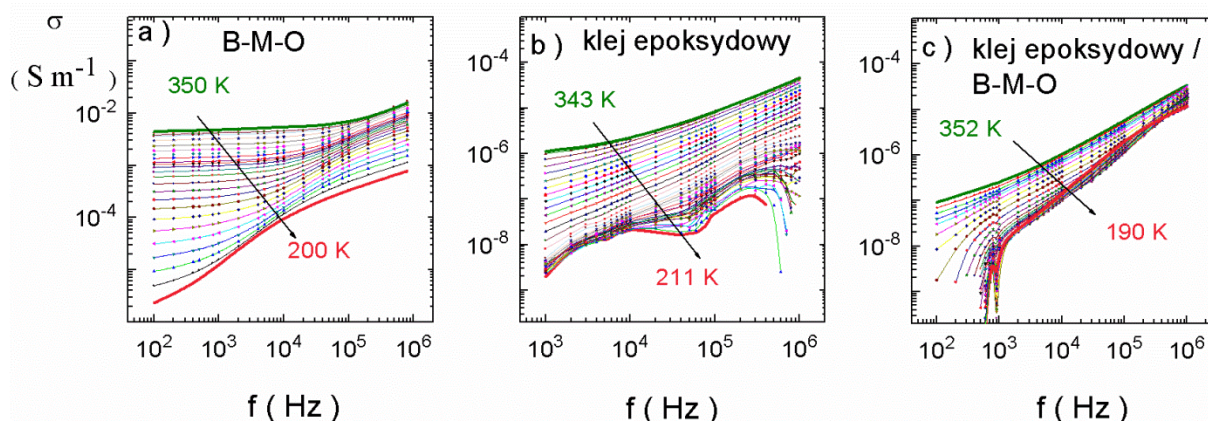
Wykres 29 przedstawia zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od częstotliwości  $\sigma(f)$  dla ceramiki B-M-O (wyk. 29a), kleju epoksydowego (wyk. 29b) oraz kompozyty kleju epoksydowego zawierającego sproszkowaną ceramikę B-M-O (wyk. 29c). Dla referencyjnej ceramiki B-M-O widoczne jest płaskie ułożenie  $\sigma(f)$  świadczące o wpływie przewodnictwa stałoprądowego jak również anomalia związana z procesem relaksacyjnym (wyk. 29a). Wartości przewodnictwa elektrycznego są o ~3-4 rzędy niższe dla próbki kleju epoksydowego (wyk. 29b). Dodatek B-M-O do matrycy żywicy epoksydowej spowodował również zmniejszenie przewodnictwa w porównaniu z ceramiką referencyjną B-M-O (wykres 29c). Przykładowe wartości  $\sigma$  zostały przedstawione w Tabeli 16. Względne zmiany dyspersyjne przewodnictwa elektrycznego zależne od częstotliwości obliczyłam zgodnie ze wzorem:

$$\Delta\sigma / \sigma = [\sigma(800 \text{ kHz}) - \sigma(1 \text{ kHz})] / \sigma(1 \text{ kHz}) \quad (14)$$

Należy zauważyć, że najniższa względna zmiana przewodnictwa elektrycznego  $\Delta\sigma/\sigma = 2.8$  występuje dla ceramiki B-M-O w temperaturze  $T = 340 \text{ K}$  i związana jest z wkładem przewodnictwa stałoprądowego. Z drugiej strony, najwyższa wartość  $\Delta\sigma/\sigma = 5480$  wyznaczono dla kompozytu kleju epoksydowego/B-M-O w  $T = 240 \text{ K}$ , odpowiada wysokiej dyspersji. Ten efekt potwierdza, że przewodnictwo stałoprądowe zostało w znacznym stopniu wyeliminowane z kompozytu klej epoksydowy/B-M-O dzięki istotnemu wpływowi matrycy.

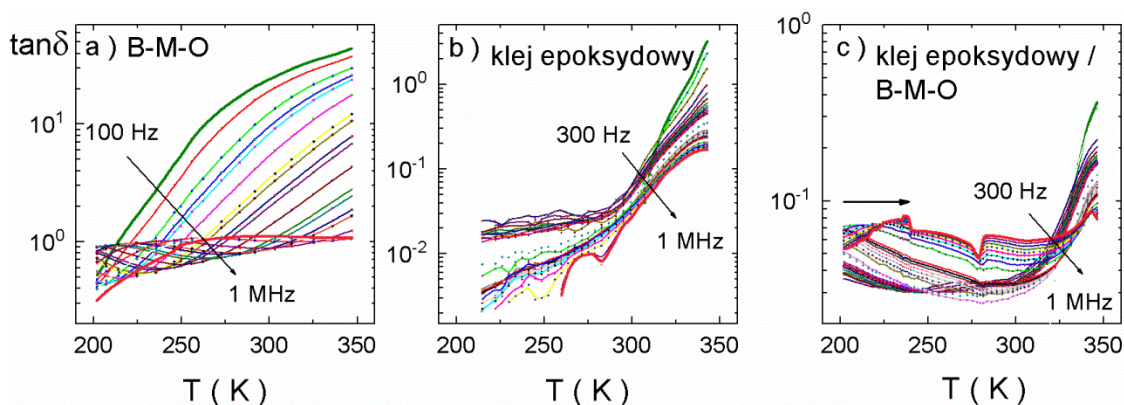
Tabela 16. Wartości przewodnictwa elektrycznego  $\sigma$  otrzymane dla ceramiki B-M-O, kleju epoksydowego oraz kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O. Względne zmiany przewodnictwa elektrycznego zmiany obliczone zgodnie ze wzorem 14.

Próbka	T = 230 K		T = 340 K	
	f = 1–800 kHz		f = 1–800 kHz	
	$\sigma(f)$	$\Delta\sigma/\sigma$	$\sigma(f)$	$\Delta\sigma/\sigma$
<b>B-M-O</b>	$3.3 \cdot 10^{-5} - 2.0 \cdot 10^{-3}$	<b>60</b>	$4.0 \cdot 10^{-3} - 1.5 \cdot 10^{-2}$	<b>2.8</b>
<b>Klej epoksydowy</b>	$2.7 \cdot 10^{-9} - 1.5 \cdot 10^{-7}$	<b>55</b>	$1.0 \cdot 10^{-6} - 3.9 \cdot 10^{-5}$	<b>38</b>
<b>Klej epoksydowy/B-M-O</b>	$3.1 \cdot 10^{-9} - 1.7 \cdot 10^{-5}$	<b>5 480</b>	$1.3 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-5}$	<b>191</b>



Wykres 29. Zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od częstotliwości  $\sigma(f)$  otrzymana dla ceramiki B-M-O, (b) kleju epoksydowego oraz (c) kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O [81].

Referencyjna ceramika B-M-O wykazuje znaczną dyspersję współczynnika strat dielektrycznych, w zależności od temperatury  $\tan\delta(T)$  (wyk. 30a porównaj 3a). Widoczna jest anomalia, która występuje w zakresie wysokich częstotliwości i związana jest z procesem relaksacyjnym, gdyż pik przesuwają się w kierunku wyższych temperatur, podczas gdy częstotliwość wzrasta. Ta anomalia odpowiada procesowi relaksacyjnemu, którego pochodzenie nie zostało wyjaśnione.



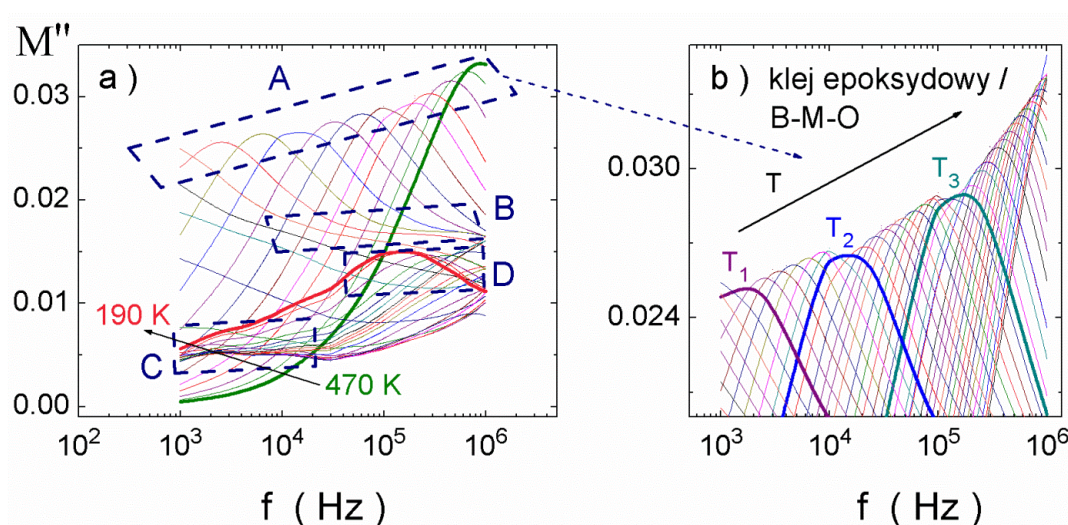
Wykres 30. Współczynnik strat dielektrycznych w zależności od temperatury  $\tan\delta(T)$ , otrzymany dla ceramiki B-M-O (a) kleju epoksydowego (b) oraz kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O (c) [81].

Słaba dyspersja obserwowana jest dla próbki kleju epoksydowego (wyk. 30b). Nie występują piki, które przesuwają się ze wzrostem częstotliwości lub temperatury. W przypadku próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O widoczna jest anomalia zależna od częstotliwości i temperatury, co wskazuje na występowanie procesu relaksacyjnego w zakresie 200–250 K (strzałka na wyk. 30c). Anomalia ta analizowana była za pomocą



modułu elektrycznego (wykres 31). Warto zwrócić uwagę, że straty dielektryczne zmniejszyły się dla kompozytu klej epoksydowy/B-M-O w porównaniu z referencyjną ceramiką BM.

Anomalia widoczna w reprezentacji  $\tan\delta(T)$  na wykresie 30c związana z procesem relaksacyjnym, jest lepiej rozróżnialna w reprezentacji modułu elektrycznego. Zależność urojonej części modułu elektrycznego w zależności od częstotliwości  $M''(f)$  jest pokazana na wykresie 31. Główny pik  $M''(f)$  zaznaczony ramką A występujący w zakresie 393–465 K przesuwa się w stronę wyższych temperatur podczas gdy częstotliwość rośnie, co jest pokazane na wykresie 31a.



Wykres 31. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymana dla kleju epoksydowego z B-M-O w zakresie temperatur  $T = 190$ – $470$  K (a). Przedstawienie piku  $M''(f)$  oznaczonego literą A w zakresie temperatur 393–465 K (b). Zaznaczone temperatury wynoszą:

$$T_1 \sim 365 \text{ K}, T_2 \sim 390 \text{ K i } T \sim 428 \text{ K [81]}.$$

Wykres 31b jest powiększeniem obszaru A zaznaczonego ramką. Zaznaczone temperatury  $T_1 \sim 365$  K,  $T_2 \sim 390$  K i  $T \sim 428$  K nie są związane z przemianami strukturalnymi, co zostało potwierdzone przez badania XRD. Anomalia typu schodkowego oznaczona literą B i niewielki pik oznaczony C były trudno rozróżnialne, szczegółowej analizy nie wykonałam. Współrzędne piku D próbowałam dopasować jednakże punktów było niewiele i wyniki analizy były niejednoznaczne i obarczone dużą niepewnością.

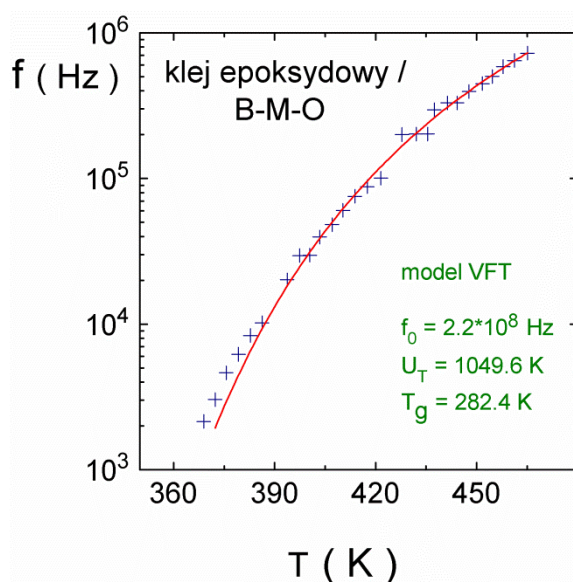
Czasy relaksacji określiłam dla głównego piku oznaczonego literą A (wykres 32). Czasy relaksacji obliczone zgodnie ze wzorem:  $\tau = 1/2\pi f$  nie spełniły zależności termicznie

aktywowanej, tj.  $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ . Z drugiej strony wykres częstotliwości  $f_{\max}$  względem temperatury wyraźnie wykazuje spełnienie zależności VF zdefiniowanej jako:

$$f_{\max} = f_0 e^{-\frac{U_T}{k(T_m - T_g)}} \quad (39)$$

gdzie:  $f_{\max}$  – częstotliwość, przy której występuje maksimum wartości modułu elektrycznego,  $T_{\max}$  – temperatura przy której występuje maksimum piku,  $f_0$  – częstotliwość, przy której  $T_m$  dąży do nieskończoności,  $U_T$  – parametr dopasowania związany z energią,  $T_g$  – temperatura zeszklenia.

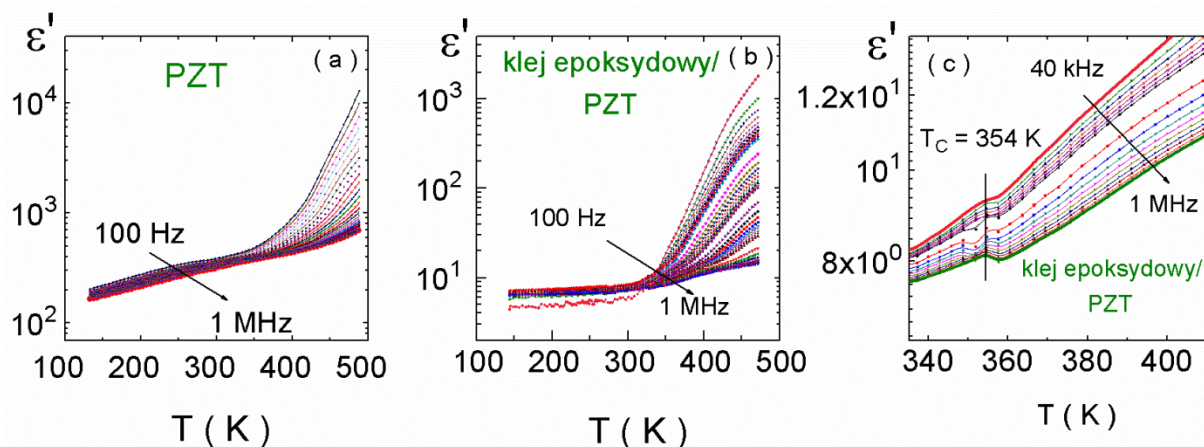
Na podstawie zależności VF otrzymałam następujące parametry:  $f_0 = 2.2 \times 10^8$  Hz,  $U_T = 1050$  K i  $T_g = 282$  K, które potwierdziły cechy szkliste badanego kompozytu.



Wykres 32. Maksimum częstotliwości w zależności od temperatury  $f_m(T)$  dla próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O z dopasowaniem równania VF [81].

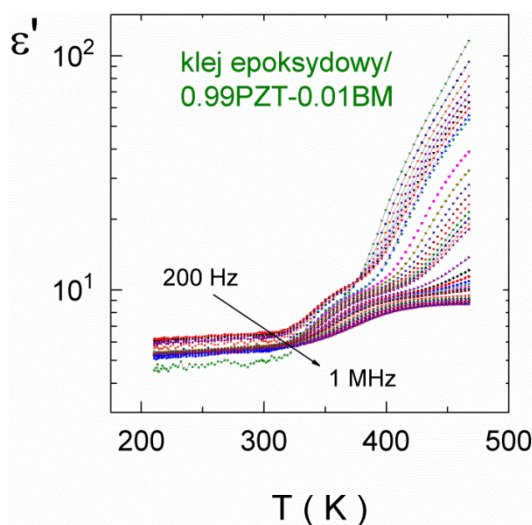
Kompozyt otrzymany z referencyjnej ceramiki B-M-O umieszczonej w matrycy żywicy epoksydowej cechował się zmniejszonymi stratami dielektrycznymi. W związku z tym chciałam sprawdzić jak zmieniają się właściwości elektryczne kompozytów klej epoksydowy/PZT-BM. Wykres 33 przedstawia porównanie rzeczywistej części przenikalności od temperatury  $\epsilon'(T)$  otrzymany dla referencyjnej ceramiki PZT (wyk. 33a) oraz sproszkowanej ceramiki umieszczonej w matrycy żywicy epoksydowej (wyk. 33b i wyk. 33c). Maksymalna wartość  $\epsilon'(T)$  dla ceramiki PZT zmieniała się w zakresie od  $\sim 10^2$ – $10^4$ , a dla kleju epoksydowego od  $\sim 10^1$ – $10^3$ . Wartości  $\epsilon'(T)$  zmalały o jeden rząd wielkości względem ceramiki umieszczonej w matrycy żywicy epoksydowej. Wykres 33c pokazuje uskok

w temperaturze  $T_C = 354$  K, który odpowiada strukturalnej temperaturze przemiany fazowej  $FE_{LT}-FE_{HT}$ . Warto zauważyć, że dla ceramiki PZT uskok nie był obserwowany, a  $T_C = 353$  K została wyznaczona z pochodnej  $\delta\epsilon'/\delta T(T)$  i była zgodna z danymi literaturowymi [11] (wyk. 5Ia).



Wykres 33. Rzeczywista część przenikalności w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  otrzymana dla PZT (a) oraz klej epoksydowy/PZT (b, c).

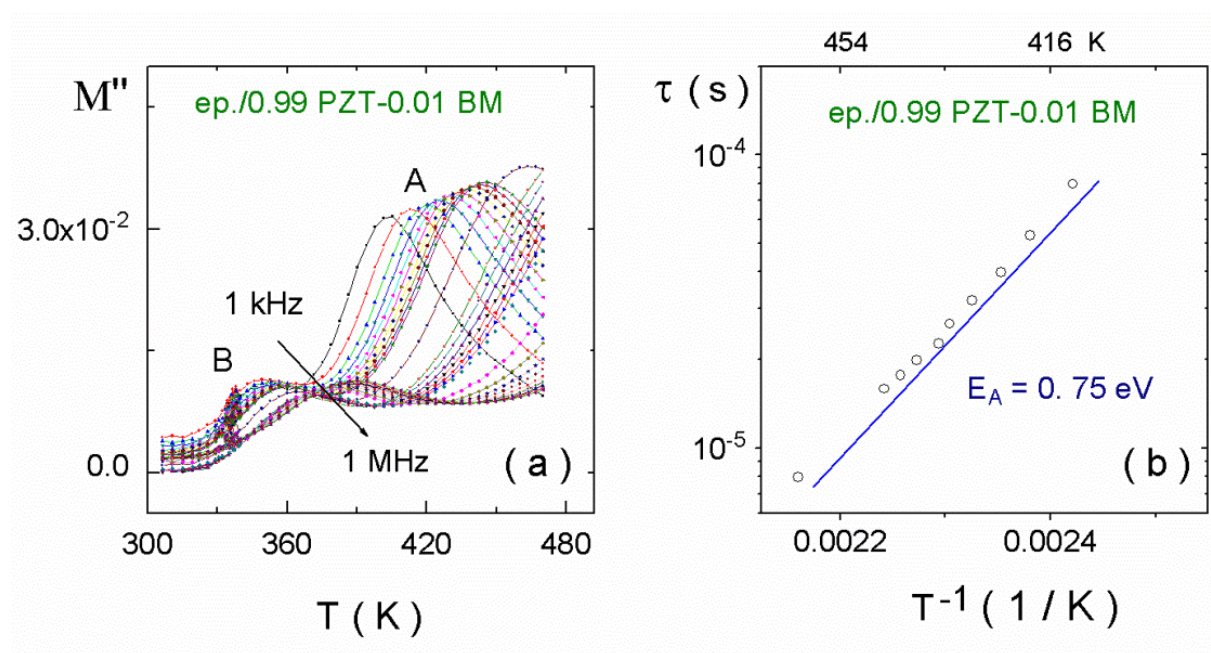
Wykres 34 przedstawia zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej od temperatury dla próbki kompozytu klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM. Ponadto, powyżej  $\sim 400$  K występuje silna dyspersja. Wartości  $\epsilon'(T)$  zmalały o jeden rząd wielkości względem ceramiki, podobnie jak miało to miejsce w przypadku materiału referencyjnego PZT. W zakresie 320–450 K widoczna jest anomalia typu schodkowego.



Wykres 34. Rzeczywista część przenikalności w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  otrzymana dla próbki kompozytu klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM.



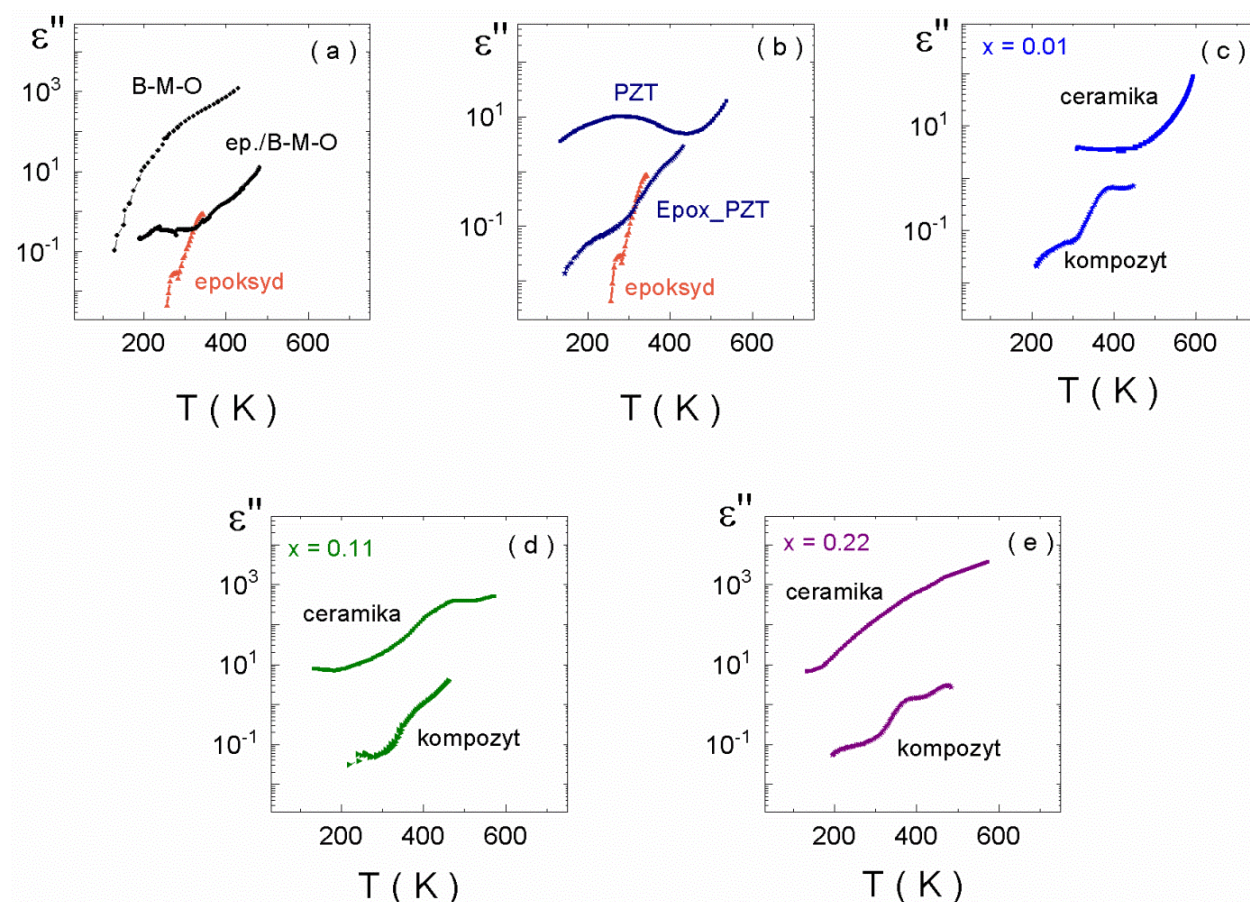
Anomalię tę udało się lepiej zaobserwować na wykresie 35a przedstawiającym zależność urojonej części modułu elektrycznego od temperatury  $M''(T)$ . Na wykresie widoczne są dwa zakresy temperatur, w którym występują maksima pików. Jedno maksimum nazwane literą A występuje w zakresie 400–470 K. Maksima pików, przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury. Efekt ten wskazuje na wstępowanie procesu relaksacyjnego. Na podstawie wykresu typu Arrhenius'a (wyk. 25b) wyznaczyłam energię aktywacji tego procesu dla kompozytu klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM, równą  $0.75 \pm 0.01$  eV. Dla porównania wyznaczyłam energię aktywacji  $\sigma(T^{-1})$  dla referencyjnej ceramiki PZT w zakresie 400–460 K. Energia aktywacji PZT wynosiła  $0.79 \pm 0.002$  eV. Obie wartości energii aktywacji są zbliżone do siebie. Występowanie tego procesu relaksacyjnego przypisuję zatem udziałowi ceramiki PZT. Kolejna anomalia B występuje w zakresie 340–400 K. Nie udało się jednoznacznie określić maksimum pików. Występowanie tej anomalii B przypisuję jednak obecności BM w kompozytach, bowiem zakres występowania tego maksimum pokrywa się z anomalią wolnego procesu relaksacyjnego BM. Proces relaksacyjny o takiej energii aktywacji został wprowadzony do kompozytu przez ceramikę PZT.



Wykres 35. Zależność modułu elektrycznego  $M''(T)$  (a) oraz zależność Arrhenius'a czasów relaksacji otrzymanych z zależności  $M''(T)$  (b) dla próbki klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM

Wykres 36 przedstawia porównanie urojonej części przenikalności elektrycznej czyli strat dielektrycznych w zależności od temperatury  $\epsilon''(T)$  otrzymanej dla ceramiki oraz kompozytów: BM (wyk. 36a), PZT (wyk. 36b), żywicy epoksydowej (wyk. 36a i 36b) jak

również związków domieszkowanych  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$  gdzie  $x = 0.01$  (wyk. 36c),  $x = 0.11$  (wyk. 36d) oraz  $x = 0.22$  (wyk. 36e). Dla każdego kompozytu wartość strat dielektrycznych była niższa niż dla ceramiki o tym samym składzie. Przykładowe wartości zmian wartości  $\varepsilon''(T)$  dla  $f = 1\text{MHz}$  w temperaturze  $T = 310\text{ K}$  przedstawione są w tabeli 17. Największy spadek wielkości  $\varepsilon''(T)$  zaobserwowany został dla związku klej epoksydowy/0.78 PZT–0.22 BM. Wytworzony kompozyt wykazał straty dielektryczne niższe przeszło 3 rzędy.



Wykres 36. Urojona część przenikalności elektrycznej w zależności od temperatury  $\varepsilon''(T)$  otrzymana dla ceramiki B-M-O, kompozytu klej epoksydowy/B-M-O oraz żywicy epoksydowej (a), ceramiki PZT oraz kompozytu klej epoksydowy/PZT oraz referencyjnego kleju żywicy epoksydowej (b), ceramiki 0.99PZT–0.01BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM (c), ceramiki 0.89PZT–0.11BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.89PZT–0.11BM (d), ceramiki 0.78PZT–0.22BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT–0.22BM (e).

Tabela 17. Porównanie wielkości  $\epsilon''(T)$  dla materiałów ceramicznych oraz kompozytowych materiałów referencyjnych oraz wybranych związków domieszkowanych, otrzymanych w  $T = 310$  K.

Związek		$\epsilon''(T)$	Komentarz
B-M-O	Ceramika	206.6	626 razy mniej dla kompozytu
	Kompozyt	0.33	
Klej epoksydowy		0.15	
(1-x)PZT-xBM x = 0.01	Ceramika	3.95	56 razy mniej dla kompozytu
	Kompozyt	0.07	
(1-x)PZT-xBM x = 0.11	Ceramika	20.75	296 razy mniej dla kompozytu
	Kompozyt	0.07	
(1-x)PZT-xBM x = 0.22	Ceramika	154.0	810 razy mniej dla kompozytu
	Kompozyt	0.19	
PZT	Ceramika	10	50 razy mniej dla kompozytu
	Kompozyt	0.20	

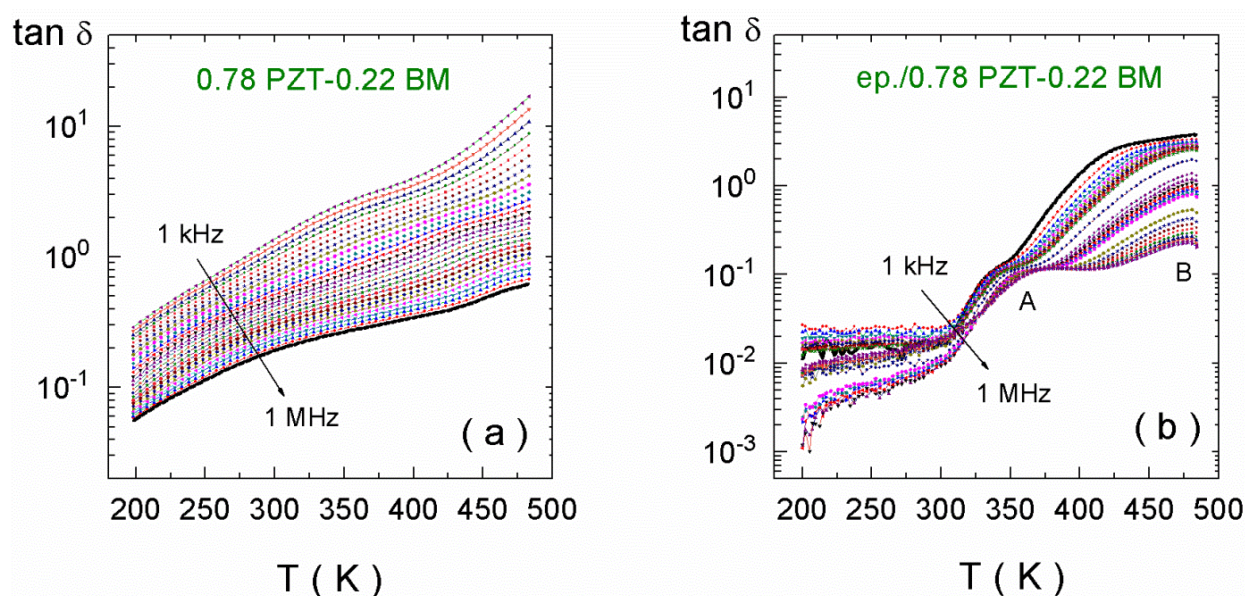
Największe zmiany strat dielektrycznych obserwowane były dla kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT-0.22BM względem próbki referencyjnej. Mając na uwadze tą tendencję przedstawiałam wykres zależności zmian współczynnika strat dielektrycznych  $\tan\delta(T)$  dla tego właśnie kompozytu oraz ceramiki (wyk. 37). W tabeli 18 przedstawiłam porównanie wartości współczynnika strat  $\tan\delta$  kompozytu do ceramiki.

Tabela 18. Porównanie wielkości  $\tan\delta(T)$  dla ceramiki 0.78PZT-0.22BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT-0.22BM dla  $f=1$  kHz oraz 1 MHz dla  $T = 200, 300$  i  $400$  K.

Warunki		$\tan\delta(T)$	
		0.78PZT-0.22BM	ep./0.78PZT-0.22BM.
T = 200 K	f = 1 MHz	0.05	0.02
	f = 1 kHz	0.28	0.001
T = 300 K	f = 1 MHz	0.18	0.01
	f = 1 kHz	1.5	0.02
T = 450 K	f = 1 MHz	0.47	0.16
	f = 1 kHz	8.5	3.3

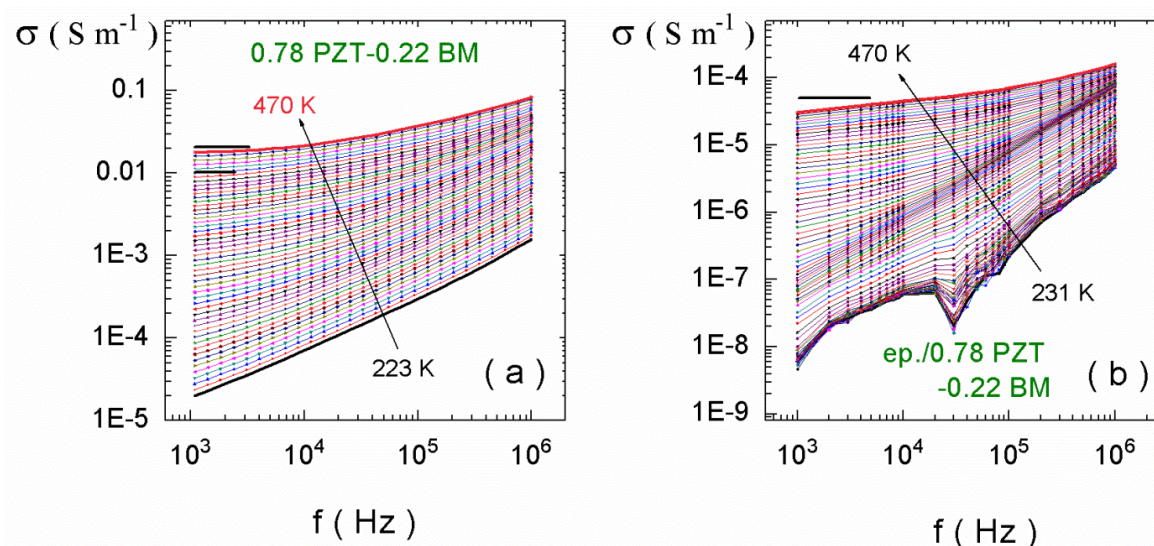


Wielkości te zmniejszyły się o 1-2 rzędy. Ponadto na wykresie 37b widoczne są dwie anomalie nazwane A i B. Szczegółowa analiza anomalii A nie była możliwa ze względu na duże rozmycie, a anomalii B ze względu na osiągnięcie końca zakresu pomiarowego, który został narzucony przez właściwości wytrzymałościowe żywicy epoksydowej.



Wykres 37. Współczynnik strat dielektrycznych w zależności od temperatury  $\tan \delta(T)$  otrzymany dla ceramiki 0.78PZT-0.22BM oraz kompozytu kleju epoksydowego/0.78PZT-0.22BM.

Poniższy wykres 38 przedstawia zmianę przewodnictwa elektrycznego w zależności od częstotliwości  $\sigma(f)$  dla próbki 0.78PZT-0.22BM w formie ceramicznej (wyk. 38a) oraz kompozytowej (wyk. 38b) w tym samym zakresie temperatury oraz częstotliwości. Dla ceramiki zaznaczone są, w zakresie niskich częstotliwości pomiarowych dwa czarne proste odcinki horyzontalne. Obszar ten odpowiadający różnicy 30 K związany jest z zakresem dominacji stałoprądowego przewodnictwa. Udało się go jednak ograniczyć dla próbki kompozytowej. Ponadto wartości  $\sigma(f)$  zmalały od 2 do 3 rzędów wielkości w zależności od zakresu temperatur.



Wykres 38. Zależność przewodnictwa elektrycznego od częstotliwości  $\sigma(f)$  dla ceramiki 0.78PZT-0.22BM (a) oraz kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT-0.22BM (b).

#### b) Dyskusja

Badane kompozyty wykonane zostały z materiałów ceramicznych B-M-O oraz PZT-BM umieszczonych w matrycy żywicy epoksydowej. Referencyjna ceramika B-M-O składała się z fazy regularnej i rombowej. Czworosciany  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ , oktaedry  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ , piramidy  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  oraz wakansje tlenowe znajdujące się w B-M-O zapewniały doskonałe warunki do relaksacji dielektrycznej, którą dodatkowo zapewniała niejednorodność strukturalna i chemiczna. Kompozyt klej epoksydowy/B-M-O oraz klej epoksydowy/PZT-BM jest układem heterogenicznym dlatego mierzona efektywna przenikalność elektryczna zdefiniowana wzorem (30) obejmuje kilka wkładów w tym przewodnictwo stałoprądowe. W badanych kompozytach udało się wyeliminować wpływ przewodnictwa stałoprądowego (wyk. 29 i wyk. 38). Zastosowana do określenia relaksacji dielektrycznej reprezentacja modułu elektrycznego pozwoliła określić procesy relaksacyjne w badanych próbkach. Formalizm modułu elektrycznego jest bowiem powszechnie stosowany do nieuporządkowanych ciał stałych i układów polimerowych. Czasy relaksacji próbek kompozytowych klej epoksydowy/BM dopasowano przy użyciu zależności VFT. Otrzymane wyniki wykazały, że transport elektryczny może odpowiadać cechom szklistym. Na podstawie zastosowanego modelu VFT ustaliłam temperaturę zeszklenia równą  $T_g = 282 \text{ K}$ . Ta temperatura odpowiada zmianom właściwości reologicznych materiału. Otrzymana wartość  $f_0 = 2.2 \times 10^8 \text{ Hz}$  odpowiadała  $\tau = 7.2 \times 10^{-10} \text{ s}$ . Wartość ta jest o jeden rząd krótsza niż dla charakterystycznego

czasu relaksacji  $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-8}$  s ceramiki B-M-O, co potwierdziło ważną rolę interfejsu ceramiki B-M-O z matrycą. Podobny efekt występowania interfejsu został zaobserwowany dla próbki klej epoksydowy/PZT-BM, który lepiej niż ceramika uwidoczniał przemianę fazową  $FE_{LT}-FE_{HT}$ . Otrzymana wartość  $T_C$  była zgodna z danymi literaturowymi (wyk. 33, [11]). Proces relaksacyjny, który został zidentyfikowany dla próbki klej epoksydowy/0.99PZT-0.01BM pokazał, że związany jest on z referencyjną ceramiką PZT, na podstawie porównywanej wartości energii aktywacji obu związków (wyk. 35).

### c) Podsumowanie

Na podstawie przedstawionych wyników w tym rozdziale można zauważyć:

- zmniejszenie się wartości przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(f)$  od 5 do 3 rzędów wielkości w zależności od częstotliwości dla próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O względem referencyjnej ceramiki B-M-O (wyk. 29)
- zmniejszeniem się wartości przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(f)$  od 2 do 3 rzędów wielkości w zależności od częstotliwości dla próbki kompozytowej klej epoksydowy/0.79PZT–0.22BM względem ceramiki 0.79PZT–0.22BM (wyk. 38)
- zmniejszeniem się strat dielektrycznych od 50 do 810 razy dla próbek kompozytowych (tab. 17, wyk. 36)
- potwierdzeniem właściwości szklistych kompozytu z parametrami  $f_0 = 2.2 \times 10^8$  Hz  $\tau_0 = 7.2 \times 10^{-10}$  s, które przypisano interfejsowi krystalit - matryca polimerowa.

## XI. WNIOSKI

---

Przedstawiona Rozprawa obejmowała badania wykonane za pomocą spektroskopii dielektrycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej SEM oraz spektroskopii masowej jonów wtórnych TOF-SIMS materiałów z grupy ceramiek oraz kompozytów. W Rozprawie przedstawiłam właściwości elektryczne i odniosłam je do stopienia niejednorodności następujących badanych materiałów:

- manganinu bizmutu B-M-O lub BM
- cyrkonianu tytanianu ołowiu PZT
- $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ , gdzie  $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.11, 0.15, 0.22$
- $(1-x)\text{B-M-O}-x\text{PTO}$ , gdzie  $x = 0.04, 0.12, 0.24$
- kompozytu klej epoksydowy/B-M-O
- kompozytu klej epoksydowy/ $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ , gdzie  $x = 0.00, 0.01, 0.11, 0.22$ .

Wytworzona ceramika B-M-O stanowiła samoistny kompozyt składający się z regularnej fazy silenitu o składzie  $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  oraz fazy rombowej o składzie  $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ . Ponadto badania składu atomowego B-M-O wykazały, że stosunek Bi:Mn był zależny od trybu pomiarowego SEM. W przypadku średniego pomiaru SEM uzyskany stosunek jonów Bi:Mn był bliski nominalnemu, czyli 50:50. Z kolei tryb punktowy potwierdził występowanie dwóch faz w referencyjnym materiale manganianu bizmutu.

Badania SEM ceramiek B-M-O-PTO wykazały zgodność stechiometrii z warunkami spiekania - stosunek Bi:Mn wynosił 50:50 dla badanych ceramiek. Kształt krystalitów ceramiek miał podobny kształt jak dla referencyjnej ceramiki B-M-O.

Satysfakcjonująca jednorodność chemiczna cechowała ceramiki  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$  w odniesieniu do jonów Zr i Ti. Aczkolwiek wspólną tendencję do wydzieleń Pb wykazały badania TOF-SIMS oraz analiza wykonane metodą EDS w badaniu SEM. Ceramiki te miały dobrze wykształcone ziarna. Ponadto wszystkie ceramiki PZT-BM charakteryzowały się porównywalną gęstością ale największą z nich cechowała się ceramika 0.99PZT-0.01BM.

Przeprowadzone badania ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$  pokazały, że nieuporządkowanie struktury zostało zwiększone. Efekt ten skutkował:

- dla niskich koncentracji domieszki, tj.  $x = 0.01-0.055$ , rozmyciem przemiany fazowej  $T_{\text{FE-PE}}$  ze względu na lokalne fluktuacje składu chemicznego. Temperatura  $T_{\text{FE-PE}}$  obniżała się wraz ze wzrostem BM w próbce (wyk. 8 i wyk. 11)



- dla niskich koncentracji domieszki, tj.  $x = 0.01\text{--}0.055$  faza FE wraz ze wzrostem temperatury przekształcała się w obszary polarne obecne w fazie paraelektrycznej, które oddziałując dawały nadal odpowiedź piezoelektryczną (wyk. 10)
- niszczeniu uporządkowania ferroelektrycznego wraz ze wzrostem domieszki Bi i Mn (wyk. 11)
- dla wyższych zawartości ceramiek tj.  $x = 0.055, 0.11, 0.22$  w przekształceniu się przemiany fazowej  $T_{\text{FE-PE}}$  czystego PZT w stan relaksorowy (wyk. 7)
- dla najniższej wprowadzonej koncentracji domieszki tj.  $x = 0.01$ , w otrzymaniu najwyższych wartości modułów piezoelektrycznych, wyższych względem ceramiki referencyjnej PZT. Ceramika ta charakteryzowała się wspólną temperaturą złamania oddziaływania dalekiego zasięgu i pojawienia się niepolarnych obszarów PE w matrycy FE (wyk. 11, 20, tab.10)
- dla najniższej koncentracji domieszki tj.  $x = 0.01$  w zmaleniu wartości przewodnictwa elektrycznego w porównaniu do czystej ceramiki PZT. Wszystkie pozostałe składniki ceramiek charakteryzowały się zwiększoną wartością przewodnictwa elektrycznego (wyk. 21)
- dla  $x > 0.03$  niemożliwością spolaryzowania ceramiek PZT–BM ze względu na ich znaczące przewodnictwo elektryczne i tym samym wykonania pomiarów piezoelektrycznych.

Problem określenia, identyfikacji relaksacji dielektrycznej wraz z opowiadającymi ją mechanizmami stanowił wspólne zagadnienie dla wszystkich badanych materiałów. Zastosowanie reprezentacji modułu elektrycznego było efektywne i pozwoliło na zidentyfikowanie procesów relaksacyjnych w badanych ceramikach.

Referencyjna ceramika B-M-O wykazywała dwa procesy relaksacyjne:

- niskotemperaturowy (100–180 K) opisany parametrami  $E_A = 0.20$  eV oraz  $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-12}$  s związany z przewodnictwem polaronowym.
- wysokotemperaturowy (250–300 K) opisany parametrami  $E_A = 0.24$  eV oraz  $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-8}$  s. Pochodzenie tego procesu nie zostało jednoznacznie określone, przypisując go przewodnictwu jonowemu lub kinetyce domen.

Tymczasem badane ceramiki PZT–BM charakteryzowały się również dwoma procesami relaksacyjnymi:

- wolny proces relaksacyjny związany był z przewodnictwem elektronowym. Relaksacja ta pochodziła od referencyjnej ceramiki PZT i była indukowana przez jony  $\text{Bi}^{3+}$  podstawianymi do sieci  $\text{Pb}^{2+}$  oraz lukami tlenowymi  $\text{V}_\text{O}$

- szybki proces relaksacyjny związany był z polaronowym mechanizmem transferu ładunku między jonami  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$  oraz  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Relaksacja ta wnoszona była przez manganian bizmutu.

Relaksacja dielektryczna została również określona w ceramice utworzonej z cechującym się uporządkowaniem strukturalnym PTO dodanym do ceramiki B-M-O. Takie połączenie materiałów rozporządkowało bardziej strukturę B-M-O-PTO i przyczyniło się do:

- występowania dwóch procesów relaksacyjnych w ceramice 0.96B-M-O-0.04PTO. Jeden proces relaksacyjny występujący w temperaturze 125–220 K charakteryzował się parametrami  $E_A = 0.19 \text{ eV}$  oraz  $\tau_0 = 5.2 \times 10^{-11}$  związany był z przewodnictwem polaronowym manganianu bizmutu. Drugi proces relaksacyjny występujący w temperaturze 195 – 280 K charakteryzował się parametrami  $E_A = 0.39 \text{ eV}$  oraz  $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-13}$ . Proces ten przypisałam przeskokom ładunku między jonami Ti.
- „przesłaniania” procesów relaksacyjnych wraz ze wzrostem zawartości PTO. Jest to uwidocznione na wykresie otrzymanym dla ceramiki 0.88B-M-O-0.12PTO dla której widoczny był tylko jeden proces relaksacyjny dostępny dla analizy; a także całkowite przesłonięcie procesów relaksacyjnych przez przewodnictwo elektryczne w ceramice 0.76B-M-O-0.24PTO (wyk. 24, tab. 13)
- wzrostu przewodnictwa elektrycznego wraz ze zwiększającą się ilością PTO w próbce: wartość  $\sigma$  wzrosła  $\sim 1/2$  rzędu wielkości dla 0.88B-M-O-0.12PTO oraz o  $\sim 2$  rzędy wielkości dla 0.76B-M-O-0.24PTO względem ceramiki ze najmniejszą koncentracją PTO (wyk. 26).

Stwierdzone wysokie przewodnictwo elektryczne – występujące dla  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x > 0.01$ , które utrudniało albo nawet uniemożliwiało spolaryzowanie próbek pod kątem badań piezoelektrycznych – skłoniło mnie do wytworzenia materiałów kompozytowych z proszków referencyjnej sproszkowanej ceramiki B-M-O lub proszków ceramicznych PZT-BM umieszczonych w matrycy żywicy epoksydowej. Wytworzyłam kompozyt ziarnisty, o równomiernym rozkładzie proszków ceramicznych, co zostało potwierdzone badaniami SEM (rys. 41). Najistotniejszymi efektami umieszczenia sproszkowanej ceramiki w kleju epoksydowym było:

- zminimalizowanie przepływu prądu stałego w próbkach kompozytowych (wyk. 29 i 38)



- zmniejszenie wartości przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(f)$  od 5 do 3 rzędów dla próbki kleju epoksydowego/B-M-O względem referencyjnej ceramiki B-M-O (wyk. 29)
- zmniejszenie wartości przewodnictwa elektrycznego  $\sigma(f)$  od 2 do 3 rzędów dla próbki klej epoksydowy/0.79PZT–0.22BM względem ceramiki (wyk. 38)
- określenie właściwości szklistych kompozytu B-M-O poprzez zastosowanie modelu VFT
- potwierdzenie oddziaływania krystalitów ceramicznych B-M-O z matrycą na podstawie porównania czasów relaksacji kompozytu względem referencyjnej ceramiki B-M-O.

Przedstawiona w pracy problematyka związana z problemem spolaryzowania próbek podczas badań piezoelektrycznych nie została określona dla materiałów kompozytowych. Temat ten wykraczał poza ramy Rozprawy, ale na podstawie otrzymanych wyników zmniejszonej wartości przewodnictwa elektrycznego dla kompozytów może stanowić ciekawy problem badawczy do kontynuowania szczególnie ze względów aplikacyjnych.

Za najważniejsze osiągnięcia niniejszej rozprawy uznaję:

- otrzymanie diagramów fazowych PZT–BM wyznaczonych dla niskich i wysokich koncentracji BM (wyk. 7, wyk. 11)
- wytworzenie materiałów kompozytowych, które zmniejszyło wartość przewodnictwa elektrycznego względem referencyjnych ceramik.

## XII. ZAŁĄCZNIKI

---

### Aneks 1 Spis konferencji

1. A. Szeremeta, A. Molak: Piezoelektryczne i dielektryczne właściwości materiału PZT z domieszką manganianu bizmutu, Konferencja Młodych Naukowców, Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, **28.03.2015 r.**, Poznań (prezentacja ustna).
2. A. Szeremeta, A. Molak: Relaksorowe właściwości ceramiki PZT domieszkowanej manganianem bizmutu, Konferencja Młodych Naukowców, Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, **11.04.2015 r.**, Gdańsk (prezentacja ustna).
3. A. Szeremeta, A. Molak: Otrzymywanie i właściwości elektryczne w wybranych ceramikach o strukturze perowskitu. Konferencja Młodych Naukowców nt: „Dokonania Naukowe Doktorantów”, **18.04.2015 r.**, Kraków (prezentacja ustna).
4. A. Szeremeta, A. Molak: Properties of piezoelectric PZT–BMO ceramics, International Conference BioMedTech, **24.04.2015 r.**, Zabrze (prezentacja ustna).
5. A. Szeremeta, A. Molak: Przewodnictwo elektryczne w ceramice BiMnO<sub>3</sub>, XIV Ogólnopolska Konferencja Kół Naukowych Fizyków **25 - 28.04.2015 r.**, Ustroń (poster).
6. A. Szeremeta, A. Molak: Rozróżnienie właściwości ferroelektrycznych i relaksorowych w oparciu o spektroskopowe charakterystyki impedancji ceramik PZT–BMO, Ogólnopolska Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, **10.06.2015 r.**, Wrocław (prezentacja ustna).
7. A. Szeremeta, A. Molak: Elektryczne cechy materiałów Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>–BiMnO<sub>3</sub> o właściwościach relaksorowych. IV Ogólnopolska Konferencja Pomiędzy Naukami – zjazd fizyków i chemików, **18.09.2015 r.**, Chorzów (poster).
8. A. Szeremeta, A. Molak: Wybrane modele wykorzystywane do opisu procesów relaksacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem dielektryków. Ogólnopolska Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, **05.12.2015 r.**, Kraków (prezentacja ustna).
9. A. Szeremeta, A. Molak: Przewodnictwo elektryczne dla związku o strukturze silenitu. Konferencja Młodych Naukowców Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, **09.01.2016 r.**, Wrocław (prezentacja ustna).

10. A. Szeremeta, A. Molak: Właściwości elektryczne wybranych kompozytów epoksydowych. Konferencja Młodych Naukowców nt: „Dokonania Naukowe Doktorantów”, **09.04.2016 r.**, Kraków (prezentacja ustna).
11. A. Szeremeta, A. Molak: Właściwości elektryczne kompozytu: klej epoksydowy/BiMnO<sub>3</sub>, International Conference BioMedTech, **08.04.2016 r.**, Zabrze (prezentacja ustna).
12. A. Szeremeta, A. Molak: Właściwości elektryczne wybranych kompozytów epoksydowych. Konferencja Młodych Naukowców Nowe Wyzwania Dla Polskiej Nauki; Spojrzenie Młodych Naukowców, **16.04.2016 r.**, Wrocław (prezentacja ustna).
13. A. Szeremeta, A. Molak, R. Bujakiewicz-Korońska, A. Kalvane: Electrical properties of BiMn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ceramics. Cracow Symposium on Physics and Chemistry of Materials, **06.05.2016 r.**, Kraków (poster).
14. A. Szeremeta, A. Molak, S. Pawlus, J. Koperski, A. Leonarska: Electrical properties of epoxy-glue/BiMnO<sub>3</sub> composite. XXII Polish-Czech Seminar Structural and Ferroelectric Phase Transitions, **16–20.05 2016 r.**, Hucisko (poster).
15. A. Szeremeta, A. Molak: Wpływ azotu na właściwości elektryczne ceramiki 0.96 BiMnO<sub>3</sub>–0.04PbTiO<sub>3</sub>. XV Ogólnopolska Konferencja Kół Naukowych Fizyków **4–6.06.2016 r.**, Zabrze (poster).
16. A. Szeremeta, A. Molak, S. Pawlus: Electrical properties of ceramics (1-x)70/30 PZT – (x)BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> EMRS 2016, **19–22.09.2016 r.**, Warszawa (prezentacja ustna).
17. A. Szeremeta, A. Molak: Właściwości elektryczne ceramiki 0.96BiMnO<sub>3</sub>–0.04PbTiO<sub>3</sub>. V Ogólnopolska Konferencja Pomiędzy Naukami **16.09.2016 r.**, Chorzów (poster).
18. A. Szeremeta, A. Molak: Relaksacja dielektryczna Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub>–BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> domieszkowana żelazem. Konferencja Młodych Naukowców Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki, **10.12.2016 r.**, Wrocław (prezentacja ustna).
19. Relaxation processes occurs in (1-x) 70/30 PZT - (x) BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics: A. Szeremeta, A. Molak, S. Pawlus. XXXVI Dynamical Properties of Solids, **27–31.08.2017r.**, Kraków (prezentacja ustna).
20. Właściwości elektryczne kompozytu Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub>–BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w matrycy żywicy epoksydowej: A. Szeremeta, A. Molak. VI Ogólnopolska Konferencja Pomiędzy Naukami – Zjazd Fizyków i Chemików, **15.09.2017 r.**, Chorzów (poster).

21. Electrical properties of epoxy-glue/Bi-Mn-O composite: A. Szeremeta, A. Molak, S. Pawlus, J. Koperski. European Materials Research Society 2017, **18-21.09.2017 r.**, Warszawa (prezentacja ustna).

## **Aneks 2 Spis publikacji**

1. Molak, R. Bujakiewicz-Korońska, Z. Ujma, A. Leonarska, A. Szeremeta, I. Gruszka, D. M. Nałęcz, Electric features of PZT 70/30-BiMnO<sub>3</sub> solid solution ceramics, Journal of European Ceramic Society (2015) 2513–2522.
2. A. Molak, A. Leonarska, A. Szeremeta, Electric current relaxation and resistance switching in nonhomogeneous bismuth manganite, Ferroelectrics, 486 (2015) 161–172.
3. A. Leonarska, M. Kądziołka-Gaweł, A. Z. Szeremeta, R. Bujakiewicz-Korońska, A. Kalvane, A. Molak: Electric relaxation and Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> charge transfer in Fe-doped Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub>–BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structural self-composite, Journal of Material Science 52 (2017) 2222–2223.
4. D. K. Mahato, A. Molak, A. Z. Szeremeta, Relaxations in doped PZT and epoxy-glue/Bi-Mn-O composite, Materials Today: Proceedings 4 (2017) 5488–5496.
5. A. Z. Szeremeta, S. Pawlus, M. Pilch, K. Balin, A. Leonarska, A. Molak, M. Paluch, Relaxor state and electric relaxations induced by the addition of Bi and Mn ions to Pb(Zr<sub>0.70</sub>Ti<sub>0.30</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, Ceramics International 43 (2017) 11699–11709.
6. A. Z. Szeremeta, A. Molak, S. Pawlus, J. Koperski, A. Leonarska, Electrical properties of epoxy-glue/(Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub>–BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) composite, Journal of Composite Materials (2017) 1–11.
7. A. Molak, D. K. Mahato, A. Z. Szeremeta, Synthesis and characterization of electrical features of bismuth manganite and bismuth ferrite: effects of doping in cationic and anionic sublattice: Materials for applications, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 64 (2018) 1–22.

### Aneks 3 Spis rysunków

Rysunek 1. Formy ferroicznego uporządkowania. Użyte na wykresie symbole oznaczają: $e^-$ – elektron, N, S – bieguny namagnesowania, T – wektor toroidalny, r – promień oraz s – spin [3].	- 8 -
Rysunek 2. Podział kryształów ze względu na obecność środka symetrii lub jego braku wraz z występującymi właściwościami.	- 14 -
Rysunek 3. Schemat efektu piezoelektrycznego.	- 14 -
Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie ferroelektryka w polu elektrycznym [26].	- 15 -
Rysunek 5. Naprężenia mechaniczne w kryształach, składowe tensora $\sigma_{jk}$ [27].	- 16 -
Rysunek 6. Porównanie geometrycznych efektów prostego i odwrotnego efektu piezoelektrycznego [28].	- 17 -
Rysunek 7. Związki pomiędzy własnościami w kryształach [27].	- 18 -
Rysunek 8. Struktura domenowa dla ceramiki ferroelektrycznej z zaznaczeniem granicy międzyziarnowej [38].	- 20 -
Rysunek 9. Zależność odwrotności przenikalności od temperatury $\varepsilon^{-1}(T)$ dla przejść fazowych: I rodzaju (a), II rodzaju (b), rozmytych (c) [44].	- 21 -
Rysunek 10. Pętla histerezy ferroelektrycznej [45].	- 21 -
Rysunek 11. Schematyczny przebieg $1/\chi(T)$ dla kanonicznego relaksora ferroelektrycznego [52].	- 23 -
Rysunek 12. Zależność rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury $\varepsilon'(T)$ dla relaksora kanonicznego PMN [52].	- 24 -
Rysunek 13. Zależność polaryzacji w zależności od przyłożonego pola elektrycznego dla dielektryka liniowego $Al_2O_3$ (a), ferroelektryka $BaTiO_3$ (b), relaksora (Pb,La)(Zr,Ti) $O_3$ (c) oraz antyferroelektryka $PbZrO_3$ (d) [54].	- 25 -
Rysunek 14. Zależność rzeczywistej przenikalności dielektrycznej oraz współczynnika strat dielektrycznych w zależności od temperatury $\varepsilon(T)$ , $\tan\delta(T)$ dla relaksora ferroelektrycznego $Ba(Ti_{0.70}Sn_{0.30})O_3$ (a), „rozmytego” ferroelektryka $Ba(Ti_{0.80}Sn_{0.20})O_3$ (b), klasycznego ferroelektryka $BaTiO_3$ (c) oraz dielektryka $Ba(Fe_{0.50}Ta_{0.50})O_3$ (d) [55].	- 26 -
Rysunek 15. Głowica USG zbudowana z PMN-PT, pokazana na konferencji IEEE FFC (2003) [48].	- 27 -
Rysunek 16. Rodzaje polaryzacji: elektronowa (a), jonowa (b) oraz orientacyjna (c).	- 28 -
Rysunek 17. Zmiany polaryzacji po włączeniu i wyłączeniu pola elektrycznego [35].	- 28 -

Rysunek 18. Schematyczne przedstawienie różnych zależności czasu relaksacji od odwrotności temperatury $\tau(T^{-1})$ dla prawo Arrhenius'a, VRH oraz VFT [58].	- 30 -
Rysunek 19. Schematyczne przedstawienie różnych typów relaksacji i rezonansów w zależności od częstotliwości $f$ [59].	- 30 -
Rysunek 20. Schematyczna odpowiedź $f(t)$ dwóch rodzajów materiałów dielektrycznych - jeden zdominowany przez dipole, a drugi przez przeskakujące nośniki ładunku [60].	- 31 -
Rysunek 21. Separacja zespolonej przenikalności dielektrycznej $\epsilon^*$ na część rzeczywistą $\epsilon'$ oraz urojoną $\epsilon''$ [35].	- 32 -
Rysunek 22. Diagram Cole-Cole [61].	- 32 -
Rysunek 23. Schematyczne przedstawienie budowy kompozytu.	- 33 -
Rysunek 24. Porównanie modułu Younga i gęstości dla różnych materiałów [65].	- 34 -
Rysunek 25. Schematyczne przedstawianie rodzajów kompozytów [64].	- 35 -
Rysunek 26. Struktura manganianu bizmutu otrzymanego w ZFF IF UŚ [71, 72].	- 36 -
Rysunek 27. Diagram fazowy $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . Użyte na wykresie symbole odnoszą się do następujących faz: Pc – regularna, paraelektryczna; FT – tetragonalna, ferroelektryczna; FR(HT) – (I) romboedryczna ferroelektryczna dla wysokich temperatur; FR(LT) – (II) romboedryczna ferroelektryczna dla niskich temperatur, A0 – rombowa, antyferroelektryczna, AT – tetragonalna antyferroelektryczna [11, 74].	- 37 -
Rysunek 28. Etapy przygotowywania kompozytu klej epoksydowy/B-M-O [81].	- 42 -
Rysunek 29. Schemat aparatury do badań dielektrycznych.	- 43 -
Rysunek 30. Schemat aparatury do badań dielektrycznych w szerokim zakresie temperatur.	- 45 -
Rysunek 31. Układ pomiarowy do szerokopasmowej impedancji dielektrycznej.	- 46 -
Rysunek 32. Współczynniki tensora piezoelektrycznego, gdzie $U(t) = V_0 e^{i\omega t}$ - przyłożone napięcie zmienne. [85].	- 48 -
Rysunek 33. Skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM – 5410; wyposażenie ZFF IF UŚ.	- 48 -
Rysunek 34. Obrazy SEM uzyskane dla ceramiki B-M-O (a) SEI ( $\times 3500$ ), BEI ( $\times 3500$ ).	- 51 -



Rysunek 35. Obrazy SEM uzyskane dla ceramiki PZT (a) SEI ( $\times 3500$ ), BEI ( $\times 3500$ ) [79].	- 51 -
Rysunek 36. Widmo otrzymane dla ceramiki 0.96PZT–0.04BM.	- 52 -
Rysunek 37. Obrazy SEI uzyskane dla ceramik: (a) 0.89PZT–0.11BM ( $\times 5000$ ), 0.99PZT–0.01BM ( $\times 3500$ ), 0.98PZT–0.02BM ( $\times 3500$ ), 0.97PZT–0.03BM ( $\times 3500$ ), 0.96PZT–0.04BM ( $\times 3500$ ), 0.945PZT–0.055BM ( $\times 3500$ ) [73].	- 54 -
Rysunek 38. Obrazy SEM uzyskane dla ceramiki PZT (a) SEI ( $\times 10000$ ), BEI ( $\times 10000$ ) [76].	- 55 -
Rysunek 39. Różne obrazy SEM uzyskane dla: (a) obraz SEI ceramiki 0.96B-M-O–0.04PTO ( $\times 2000$ ), (b) obraz SEI ceramiki 0.96B-M-O–0.04PTO ( $\times 10000$ ), (c) obraz SEI ceramiki 0.88B-M-O–0.12PTO ( $\times 3500$ ), (d) obraz BEI ceramiki 0.88B-M-O–0.12PTO ( $\times 3500$ ), (e) obraz SEI ceramiki 0.76B-M-O–0.24PTO ( $\times 3500$ ), (f) obraz BEI ceramiki 0.76B-M-O–0.24PTO ( $\times 3500$ ).	- 56 -
Rysunek 40. Widmo otrzymane dla (a) kleju epoksydowego oraz (b) kompozytu klej epoksydowy/B-M-O [81].	- 57 -
Rysunek 41. Obrazy BEI uzyskane dla: (a) nieszlifowanej próbki kleju epoksydowego ( $\times 500$ ) (b) szlifowanej próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O ( $\times 200$ ), (c) nieszlifowanej próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O ( $\times 500$ ), (d) szlifowanej próbki kompozytu klej epoksydowy/ B-M-O ( $\times 1000$ ) [81].	- 58 -

## Aneks 4 Spis wykresów

- Wykres 1. Rzeczywista oraz urojona część przenikalności elektrycznej: (a)  $\epsilon'(f)$ , (b)  $\epsilon''(f)$ ,  
(c)  $\epsilon'(T)$  oraz (d)  $\epsilon''(T)$ . Anomalie dyspersyjne zostały oznaczone jako A oraz  
B. .... - 59 -
- Wykres 2. (a) Wykres modułu elektrycznego  $M''(T)$  (b) Zależność Arrhenius'a czasów  
relaksacji otrzymany z zależności  $M''$ . .... - 60 -
- Wykres 3. Współczynnik strat dielektrycznych  $\tan\delta$  w zależności od temperatury  $T$  (a)  
oraz częstotliwości  $f$  (b). Powiększony obszar występowania procesu  
relaksacyjnego (c, e). Dopasowanie to prawa Arrhenius'a procesu A i B  
(d i f). .... - 62 -
- Wykres 4. Zależność przewodnictwa elektrycznego  $\sigma$  w funkcji częstotliwości  $f$  (a)  
oraz temperatury  $T$  (b), Wyznaczenie energii aktywacji  $E_A$ , przedstawione na  
wykresie  $\sigma(1/T)$  (c). .... - 63 -
- Wykres 5. Rzeczywista  $\epsilon'(T)$  (I, lewa kolumna) oraz urojona  $\epsilon''(T)$  (II, prawa kolumna)  
część przenikalności elektrycznej w zależności od temperatury otrzymana dla  
ceramik  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00, 0.02, 0.055, 0.011, 0.15, 0.22$ . Zależności  
zostały pokazane dla  $f = 40 \text{ Hz}, 450 \text{ Hz}, 1100 \text{ Hz}, 12 \text{ kHz}$  i  $1 \text{ MHz}$  [79]. .... - 66 -
- Wykres 6. (a) Zależność  $(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max})(T - T_{\max})$  dla  $f = 1, 10$  i  $100 \text{ kHz}$  obrazująca  
spełnienie uogólnionego prawa Curie Weiss'a zdefiniowanego wzorem (10) dla  
ceramiki  $0.89\text{PZT}-0.11\text{BM}$ . (b) Zależność  $f(T_{\max})$  uzyskana dla ceramiki dla  
ceramiki  $0.89\text{PZT}-0.11\text{BM}$  prezentująca dopasowanie wzoru VF zgodnie  
z równaniem (14) [73]. .... - 69 -
- Wykres 7. Diagram fazowy otrzymany dla ceramiki  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$  gdzie  $x = 0.00,$   
 $0.02, 0.055, 0.011, 0.15, 0.22$ . Temperatura przemiany fazowej  $T_{\text{FE-PE}}$  (●) oraz  
 $T_{\text{FE-FE}}$  (■) była wyznaczona dla  $x = 2$  i  $5.5 \text{ at. \% BM}$ . Zakres dopasowania  
 $T(\epsilon'_{\max})$  związany z relaksorowym przejściem został oznaczony (\*-\*). Zakres  
temperatury występowania  $\epsilon'_{\max}$  oznaczono (□) [79]. .... - 70 -
- Wykres 8. Rzeczywista  $\epsilon'(T)$  (a) oraz urojona  $\epsilon''(T)$  część przenikalności dielektrycznej  
w zależności od temperatury otrzymana dla ceramik  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ , gdzie:  
 $x = 0.00-0.05$ . .... - 71 -
- Wykres 9. Zależność przenikalności dielektrycznej otrzymana dla ceramik  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  
 $x = 0.00-0.05$  mierzona dla  $f = 1 \text{ MHz}$ . (a) Odwrotność przenikalności od

- temperatury  $1/\varepsilon'(T)$ . (b) Zależność  $1/\varepsilon'(T)$  obrazująca niejednoznaczne dopasowanie CW dla ceramiek 0.99PZT–0.01BM oraz 0.95PZT–0.05BM.
- (c) Zależność log-log  $(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_{\max})$  od  $(T - T_{\max})$ , dla 0.99PZT–0.01BM pokazujące dopasowanie uogólnionego doprawa CW..... - 72 -
- Wykres 10. Zależność rzeczywistej części sprężystości od temperatury  $s'_{11}(T)$  dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.05$ . ..... - 74 -
- Wykres 11. Wykres fazowy uzyskany dla ceramiek  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ , gdzie  $x = 0.00-0.05$  próbek. (a) ■–■ oznacza „średnią” wartość temperatury przemiany fazowej  $T_{\text{FE-PE}}$  uzyskanej z zależności  $\varepsilon'(T)$  dla  $f = 1 \text{ MHz}$ ; ○ – oznacza temperaturę  $T_{\text{limit}}$ , przy której zanikła piezoaktywność; ▲ – oznacza temperaturę,  $T_{\text{break-down}}$ , przy której następuje zanik uporządkowania dalekiego zasięgu uzyskaną z zależności  $s'_{11}(T)$ . (b) ■ – ■ oznacza temperaturę przemiany fazowej  $T_{\text{FE-PE}}$ , określoną za pomocą pochodnej  $\partial s'_{11}/\partial T$  pokazaną na insercie. .... - 75 -
- Wykres 12 Rzeczywista  $M'$ , urojona część  $M''$  modułu elektrycznego oraz straty dielektryczne  $\varepsilon''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymane dla PZT (a) i dla 0.945PZT–0.055BM (b) [79]. ..... - 78 -
- Wykres 13. Straty dielektryczne w zależności od częstotliwości  $\varepsilon''(f)$  (a) oraz urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości (b) otrzymane dla ceramiki PZT [79]. ..... - 79 -
- Wykres 14. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymana dla ceramiki 0.945PZT–0.055BM.  $M''(f)$  jest przedstawiona dla trzech przedziałów temperaturowych: (a) 428–518 K; (b) 518–543 K oraz (c) 543–574 K. Symbol oznaczony literą A oznacza „wolny”, a literą B „szybki” proces relaksacyjny.  $M''(T)$  w zależności od temperatury została przedstawiona na insercie wykresu 14a w celu lepszego zobrazowania piku B [79]. ..... - 80 -
- Wykres 15. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości otrzymana dla ceramiki 0.85PZT–0.15BM. (a) Zależność  $M''(f)$  dla przedziału temperaturowego 133–408 K. Zastosowana skala log–log została użyta w celu lepszego zobrazowania wolnego procesu relaksacyjnego A, (b) Szybki proces relaksacyjny, B, występujący w zakresie 408–573 K przedstawiony jest w skali logarytmiczno-liniowej [79]. ..... - 81 -
- Wykres 16. Urojona część modułu elektrycznego  $M''(f)$  w zależności od częstotliwości pokazana dla: (1) PZT, (2) 0.945PZT–0.055BM, (3) 0.89PZT–0.11BM,

- (4) 0.85PZT–0.15BM oraz (5) BM ceramik mierzona w temperaturze  $T = 373$  K. Insert prezentuje przykładowe dopasowanie wykresu  $M''(f)$  do dwóch procesów relaksacyjnych występujących w ceramice 0.89 PZT–0.11 BM [79]...... - 82 -
- Wykres 17. Najbardziej prawdopodobne czasy relaksacji w zależności od odwrotności temperatury  $\tau_{\max}(T^{-1})$  związane z: (a) wolnym procesem relaksacyjnym otrzymane dla ceramik (1) PZT, (2) 0.98PZT–0.02BM, (3) 0.945PZT–0.055BM, (4) 0.89PZT–0.11BM oraz (b) szybkim procesem relaksacyjnym otrzymane dla (2) 0.98PZT–0.02BM, (3) 0.945PZT–0.055BM, (4) 0.89PZT–0.11BM, (5) 0.85PZT–0.15BM, (6) 0.78PZT–0.22BM; (c) szybkim oraz wolnym procesem relaksacyjnym otrzymanym dla referencyjnej ceramiki BM [79]. . - 83 -
- Wykres 18. Mapa rozkładu oraz ich nałożenie otrzymane dla obszarów o powierzchni  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Mapy przedstawione są dla ceramiki PZT: (a)  $\text{Zr}^+$  (czerwone),  $\text{Pb}^+$  (zielone) jony oraz (b)  $\text{Ti}^+$  (czerwone),  $\text{Zr}^+$  (zielone) jony. Mapy przedstawione są również dla ceramiki 0.78 PZT–0.22 BM (c)  $\text{Mn}^+$  (czerwone),  $\text{Pb}^+$  (zielone) jony oraz (d)  $\text{Mn}^+$  (czerwone),  $\text{Bi}^+$  (zielone) jony [79]...... - 85 -
- Wykres 19. Mapy rozkładu jonów  $\text{Ti}^+$  (czerwone),  $\text{Mn}^+$  (zielone) oraz ich nałożenie otrzymane dla obszarów o powierzchni  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  dla ceramik (a) 0.945PZT–0.055BM, (b) 0.89PZT–0.11BM, (c) 0.78PZT–0.22BM [79]. ..... - 87 -
- Wykres 20. (a) Moduł piezoelektryczny  $d_{31}$  oraz (b) współczynnik sprężenia elektromechanicznego  $k_{31}$ , w zależności od temperatury, otrzymane dla ceramik  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.03$ . ..... - 90 -
- Wykres 21. Wykres przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  otrzymany dla  $(1-x)\text{PZT}-x\text{BM}$ ,  $x = 0.00-0.05$ , zmierzony przy  $f = 1$  kHz..... - 91 -
- Wykres 22. Zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od odwrotności temperatury  $\sigma(T^{-1})$  otrzymana dla: (1) PZT, (2) 0.98 PZT–0.02 BM, (3) 0.945 PZT–0.055 BM, (4) 0.89 PZT–0.11 BM, (5) 0.85 PZT–0.15 BM, (6) 0.78 PZT–0.22 BM oraz (7) BM mierzona przy  $f = 0.1$  Hz. .... - 92 -
- Wykres 23. Rzeczywista część przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury  $\epsilon'(T)$  przedstawiona dla ceramik (a) 0.96B-M-O–0.04PTO, (b) 0.88B-M-O–0.12PTO, (c) 0.76B-M-O–0.24PTO..... - 95 -
- Wykres 24. (a) Wykres urojonej części modułu elektrycznego w zależności od temperatury dla 0.96B-M-O–0.04PTO, (b) dopasowanie współrzędnych pików procesu

relaksacyjnego „A” do prawa Arrhenius’a, (c) dopasowanie współrzędnych pików procesu relaksacyjnego „B” do prawa Arrhenius’a. ....	- 95 -
Wykres 25. Wykres czasów relaksacji $\tau(T^{-1})$ dla ceramiki 0.88B-M-O–0.12PTO, dopasowanie współrzędnych pików procesu relaksacyjnego do prawa Arrhenius’a. ....	- 96 -
Wykres 26. Zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury $\sigma(T^{-1})$ przedstawiona dla ceramiki: 0.96B-M-O–0.04PTO, 0.88B-M-O–0.12PTO oraz 0.76B-M-O–0.24PTO. ....	- 97 -
Wykres 27. Mapy rozkładu oraz ich nałożenie otrzymane dla obszarów o powierzchni $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Mapy przedstawione są dla ceramiki 0.96B-M-O–0.04PTO: (a) $\text{Bi}^+$ (czerwone), $\text{Mn}^+$ (zielone) jony oraz (b) $\text{Ti}^+$ (czerwone), $\text{Mn}^+$ (zielone) jony. ....	- 98 -
Wykres 28. Rzeczywista część przenikalności dielektrycznej w zależności od temperatury $\epsilon'(T)$ przedstawiona dla (a) ceramiki $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ – $\text{BiMn}_2\text{O}_5$ (B-M-O), (b) kleju epoksydowego oraz (c) kompozyt wytworzony z kleju epoksydowego i B-M-O [81]. ....	- 101 -
Wykres 29. Zależność przewodnictwa elektrycznego w zależności od częstotliwości $\sigma(f)$ otrzymana dla ceramiki B-M-O, (b) kleju epoksydowego oraz (c) kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O [81]. ....	- 103 -
Wykres 30. Współczynnik strat dielektrycznych w zależności od temperatury $\tan\delta(T)$ , otrzymany dla ceramiki B-M-O (a) kleju epoksydowego (b) oraz kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O (c) [81]. ....	- 103 -
Wykres 31. Urojona część modułu elektrycznego $M''(f)$ w zależności od częstotliwości otrzymana dla kleju epoksydowego z B-M-O w zakresie temperatur $T = 190$ – $470$ K (a). Przedstawienie pików $M''(f)$ oznaczonego literą A w zakresie temperatur $393$ – $465$ K (b). Zaznaczone temperatury wynoszą: $T_1 \sim 365$ K, $T_2 \sim 390$ K i $T \sim 428$ K [81]. ....	- 104 -
Wykres 32. Maksimum częstotliwości w zależności od temperatury $f_m(T)$ dla próbki kompozytu klej epoksydowy/B-M-O z dopasowaniem równania VF [81]. .	- 105 -
Wykres 33. Rzeczywista część przenikalności w zależności od temperatury $\epsilon'(T)$ otrzymana dla PZT (a) oraz klej epoksydowy/PZT (b, c). ....	- 106 -
Wykres 34. Rzeczywista część przenikalności w zależności od temperatury $\epsilon'(T)$ otrzymana dla próbki kompozytu klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM. ....	- 106 -

Wykres 35. Zależność modułu elektrycznego $M''(T)$ (a) oraz zależność Arrhenius'a czasów relaksacji otrzymanych z zależności $M''(T)$ (b) dla próbki klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM .....	- 107 -
Wykres 36. Urojona część przenikalności elektrycznej w zależności od temperatury $\epsilon''(T)$ otrzymana dla ceramiki B-M-O, kompozytu klej epoksydowy/B-M-O oraz żywicy epoksydowej (a), ceramiki PZT oraz kompozytu klej epoksydowy/PZT oraz referencyjnego kleju żywicy epoksydowej (b), ceramiki 0.99PZT-0.01BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.99PZT–0.01BM (c), ceramiki 0.89PZT–0.11BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.89PZT–0.11BM (d), ceramiki 0.78PZT–0.22BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT–0.22BM (e). .....	- 108 -
Wykres 37. Współczynnik strat dielektrycznych w zależności od temperatury $\tan\delta(T)$ otrzymany dla ceramiki 0.78PZT–0.22BM oraz kompozytu kleju epoksydowego/0.78PZT–0.22BM . .....	- 110 -
Wykres 38. Zależność przewodnictwa elektrycznego od częstotliwości $\sigma(f)$ dla ceramiki 0.78PZT-0.22BM (a) oraz kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT-0.22BM (b). .....	- 111 -

## **Aneks 5 Spis tabel**

Tabela 1. Porównanie właściwości różnych rodzajów żywic w temperaturze pokojowej [65]. .....	- 35 -
Tabela 2. Średni stosunek jonów Pb:Zr:Ti dla ceramiki PZT.....	- 51 -
Tabela 3. Średni stosunek jonów Pb:Zr:Ti:Mn:Bi dla ceramik (1-x)PZT–xBM, $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.055, 0.11$ . .....	- 53 -
Tabela 4. Średni stosunek jonów Bi:Mn:Pb:Ti dla ceramik (1-x)B-M-O–xPTO, $x = 0.04, 0.12, 0.24$ . .....	- 55 -
Tabela 5. Dane z dopasowania czasów relaksacji do prawa Arrhenius'a dla ceramiki B-M-O w oparciu o reprezentacje $M''$ oraz $\tan\delta$ : energia aktywacji $E_A$ oraz charakterystyczny czas relaksacji $\tau_0$ .....	- 62 -
Tabela 6. Wartość maksymalnej rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej $\epsilon'_{\max}$ oraz odpowiadająca jej temperatura $T$ (dokładność $\pm 0.5$ K) uzyskane dla $f = 1$ kHz	



oraz 1 MHz dla ceramiki (1-x)PZT-xBM. Gęstość ceramiki została oszacowana jako $\rho = mV^{-1}$ . Błąd oszacowania gęstości był niższy niż $\pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$ . ....	- 67 -
Tabela 7. Dane dopasowania z zależności VF zdefiniowanej we wzorze (14) uzyskane dla ceramik: 0.945PZT-0.055BM, 0.89PZT-0.11BM, 0.85PZT-0.15BM, 0.78PZT-0.22BM.....	- 69 -
Tabela 8. Dane otrzymane z dopasowanie prawa CW otrzymane dla ceramik (1-x)PZT-xBM. Symbole użyte w tabeli oznaczają: x – koncentracja, $\eta$ – parametr rozmycia, $R^2$ – jakość dopasowania, $T(\epsilon'_{\max})$ – temperatura przy której występuje maksimum $\epsilon$ , $\Delta T_{\text{fit}} = T_1 - T_2$ – zakres temperatur wybrany do fitowania zależności $(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max})$ od $(T - T_{\max})$ .....	- 73 -
Tabela 9 Zestawienie różnic i podobieństw wynikających z map rozkładu jonów: $\text{Pb}^+$ , $\text{Bi}^+$ , $\text{Mn}^+$ , $\text{Zr}^+$ oraz $\text{Ti}^+$ metodą SIMS dla ceramik: 0.945PZT-0.055BM, 0.89PZT-0.11BM i 0.78PZT-0.22BM. ....	- 86 -
Tabela 10. Wartości otrzymanych współczynników $d_{31}$ , $k_{31}$ , $d_{33}$ , oraz $k_{33}$ dla ceramik (1-x)PZT-xBM, gdzie: $x = 0.00-0.03$ w temperaturze $T = 300 \text{ K}$ . ....	- 89 -
Tabela 11. Energia aktywacji $E_a$ , otrzymana przy $f = 0.1 \text{ Hz}$ dla ceramik (1-x)PZT-xBM. Wartość energii aktywacji $E_a$ wyznaczono z niepewnością $\pm 0.006 \text{ eV}$ , dla temperatury $T > 510 \text{ K}$ . ....	- 93 -
Tabela 12. Wartości maksymalnej rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej $\epsilon'_{\max}$ w temperaturze 520 K uzyskane dla $f = 1 \text{ kHz}$ oraz 1 MHz dla ceramik (1-x)B-M-O-xPTO.....	- 94 -
Tabela 13. Energia aktywacji $E_A$ oraz charakterystyczny czas relaksacji $\tau_0$ uzyskane z dopasowania czasów relaksacji do prawa Arrhenius'a dla ceramik 0.96B-M-O-0.04PTO oraz 0.88B-M-O-0.12PTO w oparciu o reprezentację $M''(T)$ .....	- 96 -
Tabela 14. Wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego wyznaczone dla: 0.96B-M-O-0.04PTO, 0.88B-M-O-0.12PTO, 0.76B-M-O-0.24PTO.....	- 97 -
Tabela 15. Wartości rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej $\epsilon'$ otrzymane dla ceramiki B-M-O, kleju epoksydowego oraz kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O. Miarę dyspersji określają względne zmiany przenikalności opisane wzorem 13. ....	- 101 -
Tabela 16. Wartości przewodnictwa elektrycznego $\sigma$ otrzymane dla ceramiki B-M-O, kleju epoksydowego oraz kompozytu kleju epoksydowego z B-M-O. Względne zmiany przewodnictwa elektrycznego zmiany obliczone zgodnie ze wzorem 14.....	- 102 -

Tabela 17. Porównanie wielkości  $\varepsilon''(T)$  dla materiałów ceramicznych oraz kompozytowych materiałów referencyjnych oraz wybranych związków domieszkowanych, otrzymanych w  $T = 310\text{ K}$ . ..... - 109 -

Tabela 18. Porównanie wielkości  $\tan\delta(T)$  dla ceramiki 0.78PZT–0.22BM oraz kompozytu klej epoksydowy/0.78PZT–0.22BM dla  $f = 1\text{ kHz}$  oraz  $1\text{ MHz}$  dla  $T = 200, 300\text{ i }400\text{ K}$ . ..... - 109 -

## XVI. BIBLIOGRAFIA

---

- [1] P. R. Mickel, H. Jeen, A. Biswas, A. Hebard, Orientational strain modulation of ferroelectric polarization in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 262904.
- [2] S. Dong, J. M. Liu, S. W. Cheong, Z. Ren, Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology, Journal Adv. Phys. 64 (2015) 519.
- [3] H. Schmid, Multi-ferroic magnetoelectrics, Ferroelectrics 162 (1994) 317.
- [4] B. V. Aken, J. P. Rivera, H. Schmid, M. Fiebig, Observation of ferrotoroidic domains, Nature 449 (2007) 702.
- [5] M. Fiebig, V.V. Brezenko, I.E. Chupis, Magnetoelectric interaction phenomena in crystals, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (2004).
- [6] N. Balke, S. Choudhury, S. Jesse, M. Huijben, Y. H. Chu, A. P. Baddorf, L. Q. Chen, R. Ramesh, S. V. Kalinin, Deterministic control of ferroelastic switching in multiferroic materials, Nature Nanotechnology volume 4 (2009) 868.
- [7] S. W. Cheong, M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, Nature Materials 6 (2007) 13.
- [8] D. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, Physics 2 (2009) 1.
- [9] H. Bèa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthèlèmy, Spintronics with multiferroics, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 434221.
- [10] V. Goian, S. Kamba, M. Savinov, D. Nuzhny, F. Borodavka, P. Vanek, A. A. Belik, Absence of ferroelectricity in BiMnO<sub>3</sub> ceramics, J. Appl. Phys. 112 (2012) 074112.
- [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross, Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite, Phys. Rev. B 63 (2000) 014103.
- [12] I. Ueda, Effects of additives on piezoelectric and related properties of PbTiO<sub>3</sub> ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972) 450.
- [13] A. Leonarska, M. Kądziołka-Gaweł, A. Z. Szeremeta, R. Bujakiewicz-Korońska, A. Kalvane, A. Molak: Electric relaxation and Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> charge transfer in Fe-doped Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub>-BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structural self-composite, J. Mater. Sci. 52 (2017) 2222.
- [14] S. Ibrahim, F. F. Hanna, L. K. Marei, Manganese substitution effect on the perovskite-type Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> structure, Egypt. J. Sol. 26 (2003) 139.
- [15] Y. Yan, K.H. Cho, S. Priya, Piezoelectric properties and temperature stability of Mn-doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> textured ceramics, App. Phys. Lett. 100 (2012) 132908.
- [16] A. Molak, M. Paluch, S. Pawlus, J. Klimontko, Z. Ujma, I. Gruszka, Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting (Na<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>)(Mn<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, J Phys D: Appl. Phys, 38 (2005) 1450.
- [17] H. Thomann, Stabilization effect in piezoelectric lead titanate zirconate ceramics, Ferroelectrics 4 (1972) 141.
- [18] Y. H. Chen, K. Uchino, D. Viehland, Substituent-introduction of "hard" polarization characteristics in "soft" Pb(B<sub>I</sub>B<sub>II</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3928.

- 
- [19] B. S. Li, G. R. Li, Q. R. Yin, Z. G. Zhu, A. L. Ding, W. W. Cao, Pinning and depinning mechanism of defect dipoles in PMnN-PZT ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1107.
  - [20] Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska: Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej, Warszawa (1994), PWN.
  - [21] J. Hańderek: Wstęp do fizyki ferroelektryków, Katowice (1971), WUŚ.
  - [22] M. Skłodowska – Curie: Piotr Curie, Warszawa (1953), PAN.
  - [23] J. Tyloch: Między odkryciem Piotra Curie a ultrasonografią trójwymiarową, *Przegląd Urologiczny* 57 2009/5.
  - [24] Praca zbiorowa pod kierunkiem doc. dra hab. T. Krajewskiego: Zagadnienia fizyki dielektryków, Warszawa, WKŁ (1970).
  - [25] B. L. Sidney, Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool, *Phys. Today* 31 (2005) 1.
  - [26] J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H. L. Cai, R. G. Xiong, Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology, *Phys.Chem.Chem.Phys* 48 (2013) 1.
  - [27] J. F. Nye: Własności fizyczne kryształów, Warszawa PWN (1962).
  - [28] G. Gautschi, Background of Piezoelectric Sensors, *Piezoelectric Sensorics*, Springer, Berlin, Heidelberg (2002).
  - [29] M. Wasiucionek: Podstawy fizyki 2, Warszawa (2013-2014).
  - [30] Uchino K., Applied Aspects of Piezoelectricity, *Key Eng.Mater.* 66, (1992) 311.
  - [31] D. Bochenek: Wytwarzanie i badanie ceramiki 54/46 PZT domieszkowanej barem i niobem, *Cer. Mater.* 61 (2010) 32.
  - [32] K. Uchino, Politico-engineering–politically–initiated engineering in piezoelectric devices, *SOJ Mater. Sci. Eng.* 1 (2013) 1.
  - [33] Ultrasonograf to kolejny stetoskop w medycynie, *Ogólnopolski Przegląd Medyczny* 6 (2014).
  - [34] J. Mazerski, Materiały pomocnicze do wykładów z podstawy biofizyki (2011).
  - [35] Praca zbiorowa pod redakcją A. Z. Hryniewiczza, E. Rokity: Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska, Warszawa PWN (1999).
  - [36] K. Mnich, Metody pomiaru przepływu krwi w organizmie człowieka, *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN* 6 (2004) 171.
  - [37] J. Przybylski, G. Gąsiorowski. Modelowanie inżynierskie 38, 167-174. Gliwice (2009).
  - [38] D. Fang, F. Li, B. Liu, Y. Zhang, J. Hong, X. Guo, Advances in developing electromechanically coupled computational methods for piezoelectrics/Ferroelectrics at multiscale, *Appl. Mech. Rev* 65 (2013) 060802.
  - [39] T. Mitsui, J. Furuichi, Domain Structure of Rochelle Salt and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , *Phys. Rev.* 90 (1953) 193.
  - [40] J. Suchanicz, Elementy inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków (2009).
  - [41] A. Babiński: Fizyka II (Elektryczność i magnetyzm), Warszawa UW (2011/2012).
  - [42] K. Pigoń, Z. Ruziewicz: Chemia fizyczna 2 Fizykochemia molekularna, Warszawa PWN (2007).
  - [43] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Fizyka ciała stałego, Warszawa, PWN (1986).

- 
- [44] J. Suchanicz, *Ferroelektryczność tytanianów*, Wyd. Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków (2008).
- [45] J. N. Wei, H. X. Guo, F. Q. Zhang, Y. H. Luo, L. L. Ding, X. Y. Pan, Y. Zhang, Y. H. Liu, Ionizing radiation effect on single event upset sensitivity of ferroelectric random access memory. *Chinese Phys. B* 26 (2017) 096102.
- [46] R. Meyer, J. Rodriguez Contreras, A. Petraru, H. Kohlstedt, On a novel ferro resistive random access memory (FRRAM): Basic model and first experiments, *Integr. Ferroelectr.* 64 (2004) 77.
- [47] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and application of ferroelectrics on related materials*, Claredon Press, Oxford (1977).
- [48] *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications.* Edited by Z. G. Ye, 2008, North America, Woodhead Publishing in Materials (2008).
- [49] C. Kuś, *Ferroelektryczność niobianów*, Wydawnictwo Naukowe Akademii pedagogicznej Kraków (2007).
- [50] L. E Cross, The dielectric properties of barium titanate single crystals in the region of their upper transition temperature, *The Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* 44 (1953) 1161.
- [51] K. Nito, E. Matsui, M. Miyashita, S. Arakawa, A. Yasuda, A novel surface-stabilized monostable ferroelectric LCD, *J. Soc. Inf. Display* 1 (1993) 163.
- [52] A. A. Bokov, Z. G. Ye, Dielectric relaxation in relaxor ferroelectrics, *J. Adv. Dielectr.* (2012) 1241010.
- [53] G.A. Samara, Relaxor properties of compositionally disordered perovskites: Ba- and Bi-substituted  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 224108.
- [54] X. Hao, A review on the dielectric materials for high energy-storage application, *J. Adv. Dielectr.* 3 (2013) 1330001.
- [55] I. Rivera, A. Kumar, N. Ortega, R. S. Katiyar, S. Lushnikov, Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric, *Solid State Commun.* 149 (2009) 172.
- [56] C. Kittel: *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Warszawa (1999), PWN.
- [57] *Praca pod redakcją M. J. Janik Chemia fizyczna*, Warszawa PWN (1957).
- [58] A. Molak, M. Paluch, S. Pawlus, Electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics under hydrostatic pressure: Relaxation dynamics and its relation to the subsystem of defects, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 134207.
- [59] C. Elissalde, J. Ravez, Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1957.
- [60] A. K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 57.
- [61] M. Sirucek, V. Mentlik, P. Trnka, J. Bocek, J. Pihera, P. Mraz, Cole-cole diagram as diagnostic tool for dielectric liquids, 2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids (2011).
- [62] B. Hilczer, J. Małecki: *Elektrety*, Warszawa PWN (1980).
- [63] A. Szymański, *Mineralogia techniczna*, Warszawa PWN (1997).
- [64] J. German, *Podstawy mechaniki kompozytów włóknistych PK* (1996) Kraków.
- [65] J. Bieniaś, *Struktura i właściwości materiałów kompozytowych*, Politechnika Lubelska, Lublin (2002).

- 
- [66] J. Lis, Nauka o materiałach, AGH, Kraków (2017).
- [67] J. Kulawik, D. Szwegierczak, J. Gandurska, A. Marek, I. Śnieżyńska, Zgłoszenie patentowe, Poland nr 350371 (2001).
- [68] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura, Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B 67 (2003) 180401.
- [69] A. Molak, Z. Ujma, M. Pilch, I. Gruszka, M. Pawełczyk, Resistance switching induced in BiMnO<sub>3</sub> ceramics. Ferroelectrics 464 (2014) 59.
- [70] A. Molak, A. Leonarska, A. Szeremeta, Electric current relaxation and resistance switching in nonhomogeneous bismuth manganite, Ferroelectrics, 486 (2015) 161.
- [71] A. Munoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martinez – Lope, J. L. Martinez, Magnetic structure and properties of BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide: A neutron diffraction study. Phys. Rev. B 65 (2002) 144423.
- [72] Y. Wang, R. He, M. Yang, T. Wen, H. Zhang, J. Liang, Z. Lin, Y. Wang, G. Li, J. Lin, Hydrothermal growths, optical features and first-principles calculations of sillenite-type crystals comprising discrete MO<sub>4</sub> tetrahedra, CrystEngComm, 14 (2012) 1063.
- [73] A. Molak, R. Bujakiewicz- Korońska, Z. Ujma, A. Leonarska, A. Szeremeta, I. Gruszka, D. Nałęcz, Electric features of PZT 70/30-BiMnO<sub>3</sub> solid solution ceramics , J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 2513.
- [74] B. Jaffe, W. R. Cook, H. L. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, New York (1971).
- [75] G. Shirane, R. Pepinsky, B. C. Frazer, X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO<sub>2</sub>, Acta Cryst. 9 (1956) 131.
- [76] A. Leonarska, Z. Ujma, A. Molak, Nano-size grain powders and ceramics of PbTiO<sub>3</sub> obtained by the hydrothermal method and their electrical properties, Ferroelectrics 466 (2014) 42.
- [77] N. V. Minh, P. V. Doan, P. V. Hai, L. H. Hoang, Investigation of structural, optical and magnetic properties in PbTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics, Ceram. Int. 37 (2011) 3785.
- [78] T. Yoshida, Y. Moriya, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kuroiwa, Heat capacity at constant pressure and thermodynamic properties of phase transitions in PbMO<sub>3</sub> (M = Ti, Zr and Hf), J. Therm. Anal. Calorim 95 (2009) 675.
- [79] A. Z. Szeremeta, S. Pawlus, M. Pilch, K. Balin, A. Leonarska, A. Molak, M. Paluch, Relaxor state and electric relaxations induced by the addition of Bi and Mn ions to Pb(Zr<sub>0.70</sub>Ti<sub>0.30</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, Cer. Int. 43 (2017) 11699.
- [80] N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, Z. Ren, D. A. Keen, D.S. Keeble, P.A. Thomas, Z. G. Ye, The missing boundary in the phase diagram of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Nat. Commun. 5 (2014) 1.
- [81] A. Z. Szeremeta, A. Molak, S. Pawlus, J. Koperski, A. Leonarska, Electrical properties of epoxy-glue/(Bi<sub>12</sub>MnO<sub>20</sub>-BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) composite, J. Compos. Mater. (2017) 1.
- [82] UHU GmbH & Company: <http://www.uhu.com.pl/>.
- [83] W. Otowski: Dynamika molekuł termotropowych ciekłych kryształów w świetle badań relaksacji dielektrycznej, Kraków Wyd. Politechniki Krakowskiej (2008).
- [84] A. K. Jonsher, Universal relaxation law, Chelsea Dielectric Press, London (1996).



- 
- [85] K. Roleder, I. Franke, A.M. Glazer, P. A. Thomas, S. Miga, J. Suchanicz, The piezoelectric effect in  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 5399.
- [86] Strona internetowa Novocontrol: [www.novocontrol.de/php/turn\\_key\\_10\\_90.php](http://www.novocontrol.de/php/turn_key_10_90.php).
- [87] A. Bauer, D. Buhling, H. J. Gesemann, G. Helke, W. Schreckenbach, Technology and application of ferroelectrics, Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig K. G. Leipzig (1976) 322.
- [88] Strona internetowa ZFF: [www.zff.us.edu.pl](http://www.zff.us.edu.pl)
- [89] D. Sedmidubský, J. Leitner, O. Beneš, O. Phase equilibria modeling in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SrO}$ – $\text{MnO}_x$  system. Calphad, 30 (2006) 179.
- [90] N.G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and dielectric effects in polymeric solids; Ch. 4. Dover Publications, Inc. New York (1991).
- [91] A. Molak, M. Pawełczyk, Electrical conduction relaxation in the  $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $(\text{Bi}_{1/9}\text{Na}_{2/3})(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics. Ferroelectrics 367 (2010) 179.
- [92] S. Chaudhury, R. C. Budhani, Complementarity of perturbations driving insulator-to-metal transition in a charge-ordered manganite. EPL (Europhysics Letters) 81 (2008) 17002.
- [93] S. Neov, V. Marinova, M. Reehuis, R. Sonntag, Neutron – diffraction study of  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  single crystals with sillenite structure ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Si}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}, \text{Bi}_{0.53}\text{Mn}_{0.47}$ ). Appl. Phys. A 74 (2002) S1016.
- [94] E. Montanari, G. Calstani, A. Migliori, M. Diapaggi, F. Bolzoni, R. Cabassi, E. Gilioli, High temperature polymorphism in metastable  $\text{BiMnO}_3$ . Chem. Mater. 17 (2005) 6457.
- [95] K. Szot, G. Bihlmayer, W. Speier, Nature of the resistive switching phenomena in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$ : Origin of the reversible insulator-metal transition. Solid State Phys, 65 (2014) 353.
- [96] G. Singh, V.S. Tiwari, V. K. Wadhawan, Dipolar-glass-like behaviour of 0.7PMN–0.3PZ ceramic, Solid State Commun. 129 (2004) 665.
- [97] W. Kleemann, J. Dec, P. Lehnen, R. Blinc, B. Zalar, R. Pankrath, Uniaxial relaxor ferroelectrics: The ferroic random-field Ising model materialized at last, Europhys. Lett. 57 (2002) 14.
- [98] I. Lazar, M. Adamczyk-Habrajska, M. Pawełczyk, M. Górny, A. Zawada, K. Roleder, Piezoelectric and elastic properties of relaxor-like PZT:Ba ceramic.s, J Electroceram. 40 (2018) 203.
- [99] I. Franke, K. Roleder, L. Mitoseriu, R. Piticescu, Z. Ujma, High-temperature macroscopic piezoelectricity in Nb-doped  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ceramics driven by the existence of polar regions, Phys. Rev. B 73 (2006) 144114.
- [100] N. Sahu, S. Panigrahi, Rietveld analysis, dielectric and impedance behavior of  $\text{Mn}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  ion-modified  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  perovskite, Bull. Mater. Sci. 36 (2013) 699.
- [101] A. Slodczyk, P. Daniel, Antoni Kania: Local phenomena of  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  single crystals ( $0 \leq x \leq 0.38$ ) studied by Raman scattering. Phys. Rev. B 77 (2008) 184114.
- [102] A. K. Jonscher, A new model of dielectric loss in polymers, Colloid Polym. Sci. 253 (1975) 231.

- 
- [103] A. Bello, E. Laredo, M. Grima, Comparison of analysis of dielectric spectra of PCL in the  $\epsilon^*$  and the  $M^*$  formalism, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 4283.
- [104] R. Bujakiewicz-Korońska, Ab initio calculations for the tetragonal  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , *Comput. Mater. Sci.* 77 (2013) 399.
- [105] V. Kalem, I. Cam, M. Timucin, Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1265.
- [106] E. Boucher, B. Guiffard, L. Lebrun, D. Guyomar, Effects of Zr/Ti ratio on structural, dielectric and piezoelectric properties of Mn- and (Mn, F)-doped lead zirconate titanate ceramics. *Ceram. Int.* 32 (2006) 479.
- [107] J. Ilczuk, A. Zarycka, M. Czerwiec, Synthesis and piezoelectric properties of pzt-based ceramics prepared by the sol-gel method, *Ceramics* 89 (2005) 115.
- [108] M. Pilch, A. Molak, Resistivity switching induced in ferroelectric phase of  $\text{PbTiO}_3$  studied by XPS and electric conductivity tests, *J. Alloy. Compd* 586 (2014) 488.
- [109] M. D. Fontana, F. Abdi, Electro-optical properties of a single domain  $\text{PbTiO}_3$  crystal, *J. Appl. Phys.* 77 (1998) 2102.